ZUR BILDUNG VON STICKSTOFFOXIDEN IN KOHLENWASSERSTOFF-, KOHLENMONOXID- UND WASSERSTOFF-LUFTFLAMMEN BEI HOHEN TEMPERATUREN UND NORMALDRUCK

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Helga Jander
aus Frankfurt/Main

Göttingen 1974

ZUR BILDUNG VON STICKSTOFFOXIDEN IN KOHLENWASSERSTOFF-, KOHLENMONOXID- UND WASSERSTOFF- LUFTFLAMMEN BEI HOHEN TEMPERATUREN UND NORMALDRUCK

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Georg-August Universität
zu Göttingen

vorgelegt von
Helga Jander
aus Frankfurt/Main

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Professor Dr. H.Gg. Wagner

Korreferent: Professor. Dr. O.Glemser

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Mai 1974

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimenteller Teil	6
2.1 Versuchsbedingungen	6
2.2 Die Brenner	7
2.21 Brenner a: Sinterplatte als Flammenhalter, ohne getrennte Zumischeinrichtung	9
2.22 Brenner b: Sinterplatte als Flammenhalter, mit getrennter Zumischeinrichtung	9
2.23 Brenner c: Röhrchenbrenner	10
2.3 Gasdosierung	11
2.3.1 Benutzte Gase	11
2.3.2 Dosieren der Gase	11
2.4 Temperaturmessung	14
2.4.1 Methode der Linienumkehr	14
2.4.2 Optische Anordnung	16
2.5 Probenahme	18
2.5.1 Geometrie der Sonde	18
2.5.2 Druckabfall in der Sonde	19
2.6 Der kontinuierliche Gaseinlaß und das CH5-Massenspektrometer	21
2.6.1 Der kontinuierliche Gaseinlaß	21
2.6.2 Das CH5-Massenspektrometer	24
2.6.3 Gasanalyse am Massenspektrometer	28

Seite

3. Die Meßergebnisse 32

3.1 Die stabilen Abgasprodukte 32

3.1.1 Die Abhängigkeit der stabilen Produkte von der Gemischzusammensetzung λ 32

3.1.2 Die Abhängigkeit der Stickstoffoxidkonzentration von der Gemischzusammensetzung λ 38

3.2 Die stabilen Zwischenprodukte 40

3.2.1 Die gesättigten, ungesättigten und sauerstoffhaltigen Zwischenprodukte 40

3.2.2 Die stickstoffhaltigen Verbindungen 43

3.3 Die Abhängigkeit der Stickstoffoxidkonzentration vom C/H-Verhältnis 45

3.4 Die Stickstoffoxidkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur 51

3.5 Die Abhängigkeit der Stickstoffoxidkonzentration von der Höhe über dem Brenner 52

4. Diskussion 56

4.1 Vergleich der Temperaturen: a) Linienumkehrmethode b) über das Wassergas-Gleichgewicht berechnete Temperatur 56

4.2 Fehlerabschätzung für die mit dem Massenspektrometer ermittelten Substanzen 57

4.3 Über die Gleichgewichtseinstellung in der Nachreaktionszone. Vergleich von gemessenen mit berechneten Gleichgewichtswerten 58

Seite

4.4 Bildung des Stickstoffoxides in der Nachreaktionszone 66

4.5 Die Bildung des Stickstoffoxides in der Hauptreaktionszone 68

4.5.1 Die Abhängigkeit der Stickstoffoxid-Konzentration vom C/H-Verhältnis für $\lambda = 1$ 68

4.5.2 Die Sauerstoffatomkonzentration in atmosphärischen Flammen 71

4.5.3 Die Oxidationsmechanismen in verschiedenen Flammen 76

4.5.4 Die Reaktionsmechanismen des Stickstoffoxides 81

4.5.4.1 Die Reaktion: $O + N_2$ 83

4.5.4.2 Die Reaktion: $OH + N_2$ 85

4.5.4.3 Die Reaktion: $(CH)_x + N_2$ 91

4.6 Die Bildung des Stickstoffoxides in der Vorreaktionszone 94

5. Zusammenfassung 97

6. Literaturverzeichnis 99

Meinen verehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. W. Jost und Herrn Prof. Dr. H. Gg. Wagner danke ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.
Herr Dr. K.H. Hoyermann hat mir durch zahlreiche Anregungen und Diskussionen sehr geholfen, ihm gilt daher mein besonderer Dank.
Den Herren der Werkstatt unter der Leitung von Herr W. Knorr und Herr H. Nolte aus der Glasbläserei danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft.

1. Einleitung

Der größte Teil der Energiegewinnung beruht bis jetzt auf der Verbrennung fossiler Brennstoffe mit Luft. Bei diesem Prozeß entstehen als Nebenprodukte auch Kohlenoxid und Stickstoffoxide. Während früher die Bildung der Stickstoffoxide besonders unter dem Aspekt einer maximalen NO_x-Ausbeute zur Fixierung des Luftstickstoffes betrachtet wurde, wird heute die Beseitigung von NO_x aus Verbrennungsprozessen im Zusammenhang mit der Umweltverschmutzung und des Umweltschutzes eingehend diskutiert. Die Gesamtmenge an gebildeten Stickstoffoxiden (NO und NO_2), die als Luftverunreinigung in die Atmosphäre gelangen, beträgt z.B. in den U.S.A. 12.10^6 t pro Jahr. Darauf entfallen auf die Kraftfahrzeuge 6.10^6t, die Industrie 2.10^6t, die Kraftwerke 3.10^6t und Heizung 10^6t [1]. 50 % des in der Atmosphäre gefundenen Stickstoffoxides rührt von den Kraftfahrzeugen her. In Verbrennungsmotoren wird primär NO und wenig NO_2 gebildet.

Das Stickstoffoxid ist sowohl an den atmosphärischen als auch stratosphärischen Reaktionen beteiligt.
In der Atmosphäre kann es dadurch einerseits zur Smogbildung kommen, anderseits könnte das Stickstoffoxid in der Stratosphäre beim Abbau des dort wichtigen, u.v. absorbierenden Ozons mitwirken.
Erste ausgedehnte quantitative Untersuchung über die Stickstoffoxidbildung bei Verbrennungsprozessen stammen von HABER und COATES aus dem Jahre 1909 [4]. Diese Arbeit

verdient Aufmerksamkeit bezüglich der über das chemische Gleichgewicht hinausgehende Stickstoffoxidkonzentrationen. Nach ihren Angaben wird "über die bekannten Einflüsse der Massenwirkung und der Temperatur ein katalytischer Effekt überlagert", und zwar unter Beteiligung von "Gasionen". BONE und Mitarb.[5] (1927-1933) kamen dagegen auf Grund ihrer sehr eingehenden Messungen, die sie aus Versuchen mit $CO-O_2-N_2$-Explosionen gewonnen hatten, zu einem anderen Schluß als Haber und Mitarb. Nach ihrer Interpretation der Messungen wird molekularer Stickstoff in der Verbrennung durch Stöße zweiter Art durch Kohlenmonoxid aktiviert. Dieser aktive Stickstoff reagiert dann in einer nachfolgenden langsameren Reaktion mit vorhandenem molekularen Sauerstoff zu Stickstoffoxid. Bone folgerte auf Grund der unterschiedlichen NO-Werte aus $CO-O_2-N_2$-Explosionen und $H_2-O_2-N_2$-Explosionen, daß die Stickstoffoxid-Bildung nicht thermisch sei.

ZELDOVICH[6] (1946) ermittelte aus seinen Meßergebnissen zum erstenmal einen Reaktionsweg und das dazugehörige Bildungsgesetz. Danach wird das Stickstoffoxid über eine Kettenreaktion gebildet, wobei die Kette über die Reaktionen

$$O + N_2 \longrightarrow NO + N \quad \text{und}$$

$$N + O_2 \longrightarrow NO + O \quad \text{verläuft.}$$

Als Bildungsgesetz wird folgender Ausdruck angegeben:

$$\frac{d\,[NO]}{dt} = \frac{5.10^{11}}{[O_2]} e^{-86000/RT} \left\{ [O_2][N_2]\, 21\, e^{-43000/RT} - [NO]^2 \right\} \text{ g/Mol sec,}$$

wobei der Ausdruck in Klammern den Unterschied von tatsächlich gemessener NO-Konzentration und Gleichgewichtskonzentration berücksichtigt.

Nach den Berechnungen und Ergebnissen von Zeldovich ist die Stickstoffoxid-Bildung thermisch, jedoch liegen die von ihm gemessenen NO-Werte niedriger als seine berechneten Gleichgewichtskonzentrationen.

FENIMORE[7] wies 1971 zum erstenmal darauf hin, daß das Stickstoffoxid nicht allein über den von Zeldovich postulierten Kettenmechanismus, sondern zusätzlich über einen zweiten Reaktionsweg gebildet wird. Aus seinen Meßergebnissen, die er an Kohlenwasserstoff-Luftflammen gewonnen hatte, zog er den Schluß, daß Stickstoffoxid schon in der Hauptreaktionszone über eine andere schnelle Reaktion gebildet wird. Als mögliches Zwischenprodukt für diesen Reaktionsweg wurde das HCN bzw. das CN-Radikal postuliert. Bezüglich der Bildung von NO in thermischem Gleichgewicht zeigte Fenimore, daß das gemessene Stickstoffoxid für magere Gemische ($\lambda <$ λ(stöchiometrisch)) den Gleichgewichtswert nicht erreicht, dagegen für $\lambda \geq \lambda$(stöchiometrisch) diesen geringfügig übersteigt.

Auch in neuester Zeit wurde noch keine eindeutige und quantitative Erklärung sowohl für den Bildungsweg als für die gebildeten NO-Konzentrationen gefunden.

HOMER u. SUTTON[8] und BOWMAN[9] erklären die experimentellen NO-Konzentrationen durch eine überhöhte Sauerstoff-Radikalkonzentration in den Flammen. Nach Homers Ergebnissen, die er an atmosphärischen Wasserstoff-Luftflammen gewonnen hatte, reicht dazu eine 0,1-0,3 % Sauerstoffatomkonzentration aus, Bowman, der ebenfalls eine überhöhte Sauerstoffatomkonzentration annimmt und die hohen Stickstoffoxidkonzentrationen

darauf zurückführt, räumt daneben der Reaktion N + OH⟶ NO + H eine Bedeutung ein. (Fenimore[7] hatte diesen Reaktionsweg ebenfalls diskutiert). IVANACH, BASDEN und KIROV[10] berechneten die mögliche O-Atomkonzentration: 1.) mit der Annahme, daß in den Kohlenwasserstoff-Flammen die beiden Reaktionen: $CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H$ und $H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$ im Gleichgewicht seien. 2.) unter der Annahme thermodynamischen Gleichgewichtes. Die nach der 1.) Methode erhaltenen Sauerstoffatomkonzentrationen lagen bedeutend höher als die Gleichgewichtswerte. Eine gute Übereinstimmung von gemessenen Stickstoffoxidwerten mit berechneten Sauerstoffatomkonzentrationen konnten die Autoren nur für die nach der 1.) Methode berechneten O-Atomkonzentrationen erhalten.

Manche Autoren suchen die Diskrepanz von berechneten und gemessenen NO-Konzentrationen durch detailliertere Berechnungen des tatsächlichen Verbrennungsprozesses unter Einschluß weiterer Reaktionen zu erklären. So können SAROFIM und POHL[11], in dem sie sog. Teilgleichgewichte, einmal das H_2/H_2O und die Gleichgewichte H_2/H_2O und CO/CO_2 mit in ihre Rechnung hineinnehmen, eine bedeutend bessere Anpassung von berechneten mit gemessenen Stickstoffoxidwerten erzielen. Ihre Messungen beruhen auf Untersuchungen an Methanflammen bei p = 1 atm.

BACHMAIER und EBERIUS[12] konnten in fetten Propanflammen das von Fenimore postulierte Zwischenprodukt HCN experimentell nachweisen und diskutieren einen zusätzlichen Bildungsweg des NO über Kohlenwasserstoff-Radikale.

Zur Erklärung der Bildung von Stickstoffoxid in Verbrennungsprozessen bei hohen Temperaturen sind Untersuchungen an Wasserstoff-, Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxid-Luftflammen gut geeignet. Es können leicht hohe Endtemperaturen unter Ausschluß von heterogenen Reaktionen an der Wand erreicht werden. Stationäre, ebene Flammen erlauben die genaue Bestimmung von Konzentrationen und Temperaturen als Funktion der Reaktionszeit. Darüber hinaus kann die Gemischzusammensetzung in weiten Grenzen variiert werden. Flammen sind damit ideale Modellsysteme zur Beschreibung vieler Verbrennungsvorgänge.

Bisher wurden im Zusammenhang mit der Stickstoffoxidbildung im wesentlichen die Parameter: Temperatur und Gemischzusammensetzung einzelner Kohlenwasserstoff-Flammen untersucht. Es fehlen systematische und vergleichende Messungen an verschiedenen Flammen unter identischen äußeren Bedingungen. Es soll deshalb zunächst experimentell geprüft werden, ob eine Abhängigkeit von der Art des Brennstoffes besteht, und wenn sie gegebenenfalls existiert, wie die chemische Struktur des Brennstoffes auf die Stickstoffoxid-Bildung einwirkt. Zur Klärung dieser Frage, war die Wahl der Brennstoffe entscheidend, sie sollte einmal nach dem unterschiedlichen C/H-Verhältnis, gegeben durch die chemische Verbindung des Brennstoffes, zum anderen durch Ausgangsmischungen verschiedener Brennstoffe getroffen werden.

2. Experimenteller Teil

2.1. Versuchsbedingungen

Alle Untersuchungen wurden an vorgemischten, flachen Flammen bei einem Druck von 1 atm. ausgeführt.

Neben Wasserstoff und Kohlenmonoxid wurden die Kohlenwasserstoffe Acetylen, Äthylen, Äthan und Benzol verwendet.

Oxidationsmittel war die Luft.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Frischgases variierte je nach Brennstoff und Gemischzusammensetzung. So betrug die Strömungsgeschwindigkeit des Frischgases bei der Wasserstoff-Flamme im Durchschnitt 90 cm/sec (NTP), für die Acetylen- und Äthylen-Flamme 40 cm/sec (NTP) und für die Kohlenmonoxid-Flamme 20 cm/sec (NTP).

Die Proben wurden im allgemeinen aus der Nachreaktionszone entnommen, und zwar bei 3 cm Höhe über dem Brenner. Gemessen wurde die Abhängigkeit der Konzentrationen der stabilen Produkte (CO, CO_2, H_2O, HCN, H_2, NO):

1.) von der Gemischzusammensetzung,

2.) von der Temperatur und

3.) vom C/H-Verhältnis.

Die Analyse erfolgte mit einem Massenspektrometer mit kontinuierlichem Gaseinlaß. Die Temperatur wurde mit der Na-Linienumkehrmethode bestimmt.

2.2 Die Brenner

Die Untersuchungen der Flammengase wurden an 3 verschiedenen Brennern ausgeführt. (Siehe dazu Abb. 1).

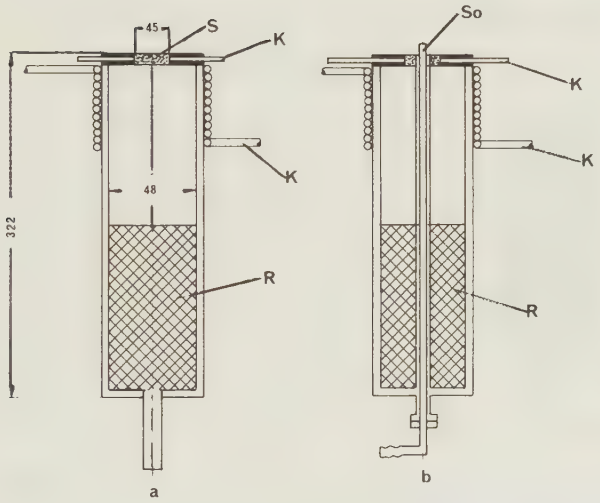

Abb. 1 Brenner a: Sinterplatte als Flammenhalter, ohne Zumischeinrichtung;
Brenner b: Sinterplatte als Flammenhalter, mit getrennter Zumischeinrichtung.

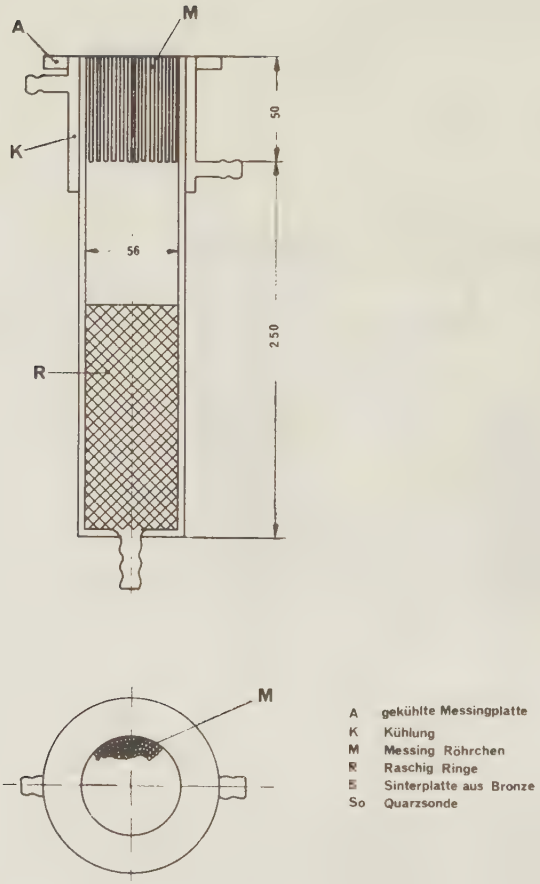

Abb. 1 Brenner c: Röhrchenbrenner.

Der Röhrchenbrenner c), mit dem man zwar nahezu ideal flache Flammen erhält, auf dem jedoch nicht alle Flammen stabilisiert werden konnten (H_2- Luft, C_2H_2-Luft), konnte nur für die Untersuchung der NO-Konzentration bei verschiedenem C/H-Verhältnis genommen werden. Die übrigen Messungen, wie Abhängigkeit der NO-Konzentration von der Gemischzusammensetzung und der Temperatur, wurden mit Brenner a) ausgeführt.

2.2.1 Brenner a: Sinterplatte als Flammenhalter, ohne getrennte Zumischeinrichtung

Dieser Brenner bestand aus einem Messingrohr von 32 cm Länge und einem Durchmesser von 4,8 cm, an dessen unterem Ende sich die Gaszuführungsleitung befand. Am oberen Teil des Messingrohres war zusätzlich eine Kühlschlange angebracht, um die vor allem bei der Knallgas- und Acetylenflamme auftretende Wärme abzuführen. Der eigentliche Flammenhalter bildete eine gekühlte Sinterplatte aus Bronze mit einem Durchmesser von 4,2 cm. Für eine gute Durchmischung und gleichmäßige Strömung des Frischgases im Brenner sorgten, neben der porösen Sinterplatte, Raschigringe, die etwa die Hälfte des Brennergehäuses ausfüllten.

2.2.2 Brenner b: Sinterplatte als Flammenhalter, mit getrennter Zumischeinrichtung

Dieser Brenner war in seiner Bauweise, seiner Größe und seinem Durchmesser dem des Brenners a) gleich. Er ermöglichte es jedoch,den Flammengasen durch eine Quarzsonde (1 mmØ) gasförmige Stoffe zuzumischen. Die durch eine etwa 3 mm große

Bohrung getrennt durch die Sinterplatte nach außen geführt wurde (Abb. 1 b). Die Höhe der Sonde konnte beliebig eingestellt werden.

2.2.3 Brenner c: Röhrchenbrenner

Bei diesem Brenner tritt an die Stelle der Sinterplatte eine Packung dünner Kapillaren (etwa 250), die einen inneren Durchmesser von 1 mm und eine Länge von 8 cm haben. Die Röhrchen wurden dicht gepackt in einem ebenso langen Messingrohr von einem feinmaschigen Drahtnetz gehalten. Der Durchmesser des Messingrohres betrug bei diesem Brenner 5,6 cm. Der Brennerkopf wurde in das Brennergehäuse so eingesteckt, daß ein Ausströmen der Brenngase an dieser Stelle nicht mehr möglich war. An das obere Ende des Brennerkopfes wurde ein 26 cm weiter Messingring angebracht; er diente einmal als Halterung für das Spaltrohr, zum anderen besaß er eine Wasserkühlung zum Abführen der Wärme. Weitere Einzelheiten sind in [13] beschrieben.

Der Zutritt von Sekundärluft konnte dadurch verhindert werden, daß auf die Brennerplatte ein Spaltrohr, ein zylindrisches Glasrohr aus Pyrex von 9,2 cm Durchmesser und 27 cm Länge aufgesetzt wurde.

Alle drei Brenner ließen sich an einem senkrechten feinen Spindeltrieb vertikal bewegen.

2.3 Gasdosierung

2.3.1 Benutzte Gase

Für die Brennstoffe konnten technische Gase genommen werden. Die massenspektrometische Analyse hatte ergeben, daß sie keinerlei störende Verunreinigungen enthielten.
So besaßen die Brennstoffe folgenden Reinheitsgrad:

H_2 = 99 Vol%

CO = 99,95 Vol%

C_2H_4 = 99,7 Vol%

C_2H_6 = 98,7 Vol%

CH_4 = 99 Vol%

Die als Oxidationsmittel verwandte Luft hatte folgende Zusammensetzung:

N_2 = 79 Mol%

O_2 = 21 Mol%

Ar = 0,93 Mol%

CO_2 = 0,03 Mol%

H_2O = 0,2 Mol%

Von höchster Reinheit waren hingegen die Gase, die für die Eichgemische dienten. Ihr Reinheitsgrad betrug: 99,999 %
Bei der flüssigen Substanz, dem Benzol, handelte es sich um p.a. Benzol der Firma Merck.

2.3.2 Dosieren der Gase

Die Brennstoffe sowie die Luft wurden aus handelsüblichen Gasflaschen entnommen und über geeichte Kapillarströmungsmesser dosiert. Mit Ausnahme der Knallgasflamme wurde der Eingangsdruck für die Brennstoffe und die Luft mit Regulusventilen der Firma Dräger eingestellt, der gewünschte Durch-

satz konnte mit Hilfe von Bodensteinventilen einreguliert werden.

Für die Knallgasflamme war wegen der hohen Gasdurchsätze ein eigens hierfür gebautes Gasdosiersystem notwendig.

Der Kapillarströmungsmesser wurde im Gegensatz zu der sonst üblichen Methode nicht mit Dibutylphthalat, sondern mit Quecksilber gefüllt. Zum Dosieren der Gasmenge trat an die Stelle des Bodensteinventiles ein Quetschhahn, und der Eingangsdruck wurde lediglich über das Bombenreduzierventil eingestellt.

Luft und Brennstoff wurden, bevor sie in den Brenner einströmten, gemischt, siehe hierzu Abb. 2

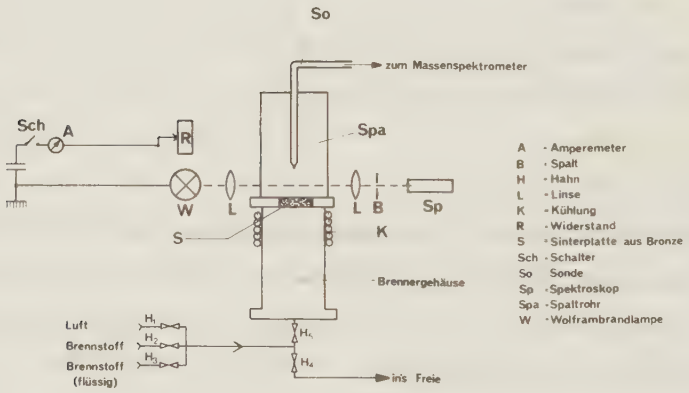

Abb. 2 Brenner für flache Flammen mit optischer Anordnung

Zum Dosieren des Benzols wurde ein Teil der Luft durch einen doppelstufigen Sättiger, wie Abb. 3 zeigt, geleitet.

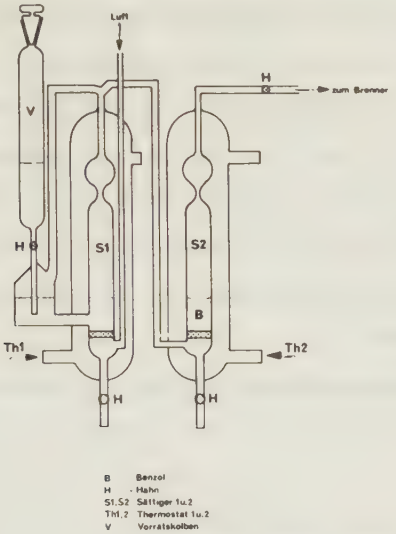

Abb. 3 Doppelstufiger Sättiger

Eine vollständige Sättigung der Luft mit Benzol konnte dadurch erreicht werden, daß die Temperatur des 2. Sättigers um etwa 3/10 Grad tiefer lag als die des 1. Sättigers. Beide Sättigungstemperaturen lagen jedoch, da die Gase bei Zimmertemperatur in den Brenner einströmten, um 2-3° unterhalb der Zimmertemperatur, um ein Auskondensieren des Benzols zu vermeiden. Bei einem Benzolverbrauch von 6 cm^3/sec war es weiterhin notwendig, den Sättiger zusätzlich mit einer automatischen Nachfüllvorrichtung zu versehen.

2.4. Temperaturmessung

Aussagen über die jeweils gebildeten Stickstoffoxidkonzentrationen lassen sich nur dann machen, wenn man die Temperatur auch am Ort der Probenahme kennt. So war die Temperaturbestimmung ein ganz wichtiger Parameter.
Für nichtrußende Flammen, wie es bei dieser experimentellen Arbeit der Fall war, können alle diejenigen Temperaturbestimmungen, die es für heiße Gase gibt, sei es die Bestimmung der Temperatur aus der OH-Rotation, die Linienumkehrmethode, Messungen mit dem Thermoelement oder pneumatische Sonde, angewandt werden.
Für die Ausführung der Messungen schien es am zweckmäßigsten zu sein, die Linienumkehrmethode zu verwenden.

2.4.1 Methode der Linienumkehr

Hat man leuchtende bzw. rußende Flammen vorliegen, kann die Temperatur nach dem Verfahren von Kurlbaum[14] angewandt werden. Die Grundlage dieses Verfahrens bildet das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz.
Im Falle von nichtleuchtenden Flammen wird das Verfahren von Kurlbaum dahingehend abgewandelt, daß man die Flamme mit einem Metalldampf anfärbt und die Strahlungsintensität in einer geeigneten Spektrallinie, im allgemeinen nimmt man die gelbe Natriumlinie (5980, 5896Å), mit der eines Vergleichsstrahlers z.B. einer Wolframbandlampe, vergleicht.

Bedeuten $I_s(\lambda, S)$ die Strahlungsintensität des Wolframbandes bei einer bestimmten Wellenlänge λ und der schwarzen Temperatur S und $I(\lambda, T)$ die Strahlungsintensität der Flamme, deren Absorptionsvermögen $A(\lambda, T)$ ist, so beobachtet man im Spektroskop die Strahlungsintensität

$$I_s(\lambda, S') = I_s(\lambda, S)\,(1 - A(\lambda, T)) + I(\lambda, T),$$

wobei S' die schwarze Temperatur der Wolframbandlampe und der Flamme ist. Das heißt, je nachdem, mit welcher Stromstärke die Wolframbandlampe betrieben wird, kann man im Spektroskop entweder die Emissionslinie oder die Absorptionslinie des Natriums beobachten.

Regelt man die Stromstärke der Wolframbandlampe so ein, daß mit und ohne Flamme die gleiche Strahlungsintensität in das Spektroskop fällt, so daß

$I_s(\lambda, S') = I_s(\lambda, S)$ wird, erhält man

$$I_s(\lambda, S) - I_s(\lambda, S).A(\lambda, T) + I(\lambda, T) = I_s(\lambda, S)$$

bzw. $I(\lambda, T) = I_s(\lambda, S).A(\lambda, T)$.

Bei Gültigkeit des Kirchhoffschen-Strahlungsgesetzes bedeutet aber gleiche Strahlungsintensität, daß die schwarze Temperatur der Wolframbandlampe dann gleich der wahren Temperatur der Flamme ist, da dann die heißen Flammengase genauso viel Strahlung absorbieren wie sie emittieren.

Aus der obigen Ableitung wird ersichtlich, daß die Konzentration des Natriums auf die Temperatur keinen Einfluß hat. Bei dieser Methode können jedoch dann Fehler auftreten, wenn in Strahlungsrichtung die Temperatur nicht konstant ist. Die Methode setzt ferner voraus, daß man es tatsächlich mit Wärmestrahlung zu tun hat und nicht mit Chemi-

lumineszenz. So können Natrium-Atome in der Reaktionszone chemisch angeregt werden und somit eine zu hohe Temperatur vortäuschen.[15] Dieser Fehler wird aber mit steigender Temperatur der Flammengase geringer, da dann das Verhältnis von thermisch angeregten zu chemisch angeregten Teilchen günstiger wird. Dieser "Überhöhungseffekt" beschränkt sich hauptsächlich auf die Reaktionszone, er tritt also vor allem in Unterdruckflammen auf, da man hier vornehmlich in der Reaktionszone mißt. Im Atmosphären-Flammen und in der Nachreaktionszone, wie es in der vorliegenden Arbeit der Fall war, tritt dieser Fehler nicht mehr auf.[16]

2.4.2 Optische Anordnung

Als Vergleichsstrahler wurde eine Wolframbandlampe Wi 17 G der Firma Osram verwandt. Diese Lampe konnte bis zu 13 Ampère und 7 Volt betrieben werden. Dabei betrugen die Stromschwankungen 0,05 Ampère.

Geeicht wurde die Wolframbandlampe mit einem optischen Pyrometer durch die Linse L_1 und einer Spaltrohrwand. Die Schwerpunktswellenlänge des vorgeschalteten Rotfilters lag bei 6550 Å. Sodann wurde die bei der Wellenlänge 6550 Å gemessene schwarze Temperatur auf die des Natriumdubletts 5893 Å umgerechnet[17]. Die Linse L_1 war so justiert, daß sie das Wolframband in der Mitte des Brenners scharf abbildete. Die Linse L_2 wiederum bildete die Brennermitte scharf auf den Eintrittsspalt des Gitterspektroskops ab.

Die optische Anordnung ist in Abb. 4 wiedergegeben.

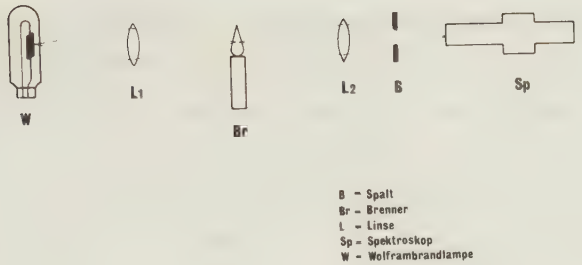

Abb. 4 Optische Anordnung zum Messen von Temperaturen.

Zwischen Linse L_2 und dem Gitterspektroskop wurde eine Blende angebracht, und zwar so, daß die Lichtstrahlen, die einerseits von der angefärbten Flamme und anderseits vom Bild der Wolframbandlampe herrührten, unter dem gleichen Winkel in das Gitterspektroskop fielen.
Praktisch wurde so verfahren, daß dehydriertes Natriumchlorid auf ein 0,5 cm^2 Platinnetz aufgeschmolzen und dieses dann in den Flammenmittelpunkt etwas oberhalb der Reaktionszone angebracht wurde.
Die Natrium-D-Linien wurden mit einem Gitterspektroskop der Firma Krüss Hamburg beobachtet.

2.5 Probenahme

2.5.1 Geometrie der Sonde

Die Probenahme der Flammengase erfolgte mittels einer wassergekühlten auf 50° thermostatierten Quarzsonde, siehe Abb. 5. Der Kühlmantel, der eine rasche Abkühlung des

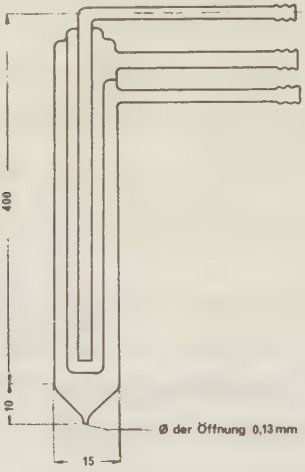

Abb. 5 Sonde zum Entnehmen von Gasproben.

Reaktionsgemisches bewirkte, war in den inneren Teil der Sonde gelegt worden. (Ein Außenkühlmantel war nicht angebracht, da die hierdurch abgeführte Wärme den Reaktionsablauf in der Flamme stark beeinflußt hätte). Um eine möglichst geringe Störung der Flamme durch die Sonde zu erreichen, wurde eine schmale und kurze Sondenspitze mit einer Öffnung von 0,13 mm gewählt. Die Sonde war horizontal zu verschieben, so daß Gasproben auch außerhalb der Flammenachse entnommen werden konnten. Die Höhe über dem Brenner (Abstand Brennerfläche-Sondenspitze) wurde über den Feintrieb des Flammenhalters eingestellt.

2.5.2 Druckabfall in der Sonde

Der durch die Sonde entnommene Massenfluß muß klein sein gegen den totalen Massenfluß in der Flamme. Dies wird durch die kleine Sondenöffnung erreicht. Darüberhinaus wird eine Expansion durch die Düse erreicht, die das Einfrieren der Reaktion bewirkt[18][19]. Dazu muß der Druckabfall über der Sondenspitze bestimmt werden. Zunächst wurde Luft über die eigentliche Probenahmesonde in das Gaseinleitungssystem eingesaugt und der Druck von 3 Torr, der für die späteren Gasanalysen vorgesehen war, eingestellt. Anschließend wurde die Probenahmesonde durch eine zweite Sonde von gleicher Bauweise, aber ohne Spitze, ersetzt.
Siehe Abb. 6 .

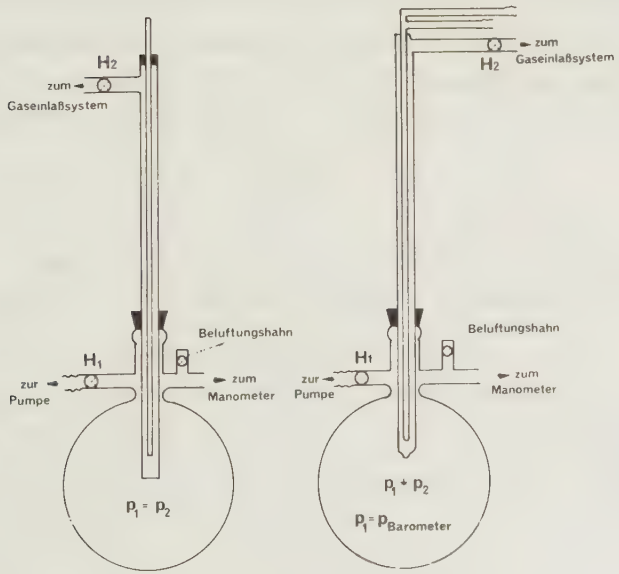

Abb. 6 Zur Bestimmung des Druckabfalles in der Sondenspitze.

Diese"Sonde" wurde in einen Kolben eingeführt und mit dem Kolben vakuumdicht verschlossen. Der Kolben konnte einerseits leergepumpt, zum anderen über einen Hahn belüftet werden. Ziel dieser Anordnung war es, mit Hilfe der Pumpe und dem Belüftungshahn im Kolben einen solchen Luftstrom einzustellen, der im Gaseinleitungssystem zu einem Druck von 3 Torr führte. Dabei wurde der Druck im Glaskolben gemessen. Das Experiment ergab, daß bei einem Druck von 3 Torr im Gaseinlaßsystem der Kolbendruck 6,5 Torr betrug. Das heißt, daß der Druck über die Sondenspitze auf ca 1/12 seines Betrages fiel. Das entspricht einer Verlangsamung aller bimolekularen Reaktionen auf mindestens 1/144 der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies ist eine untere Grenze, da bei höherer Temperatur auf Grund der Viskositätsänderung kleinere Gasmengen abgesaugt werden. Darüberhinaus werden die Flammengase durch die Expansion in weniger als 10 -100 µsec abgekühlt. Der Effekt durch Abkühlung an der Wand läßt sich schwer abschätzen.

2.6 Der kontinuierliche Gaseinlaß und das CH5-Massenspektrometer

2.6.1 Der kontinuierliche Gaseinlaß

Die der Flamme entnommene Proben wurden über einen kontinuierlichen Gaseinlaß mit dem Massenspektrometer analysiert. Da der Druck in der Ionenquelle nicht höher als 10^{-5}Torr sein darf, bedeutet das, daß an das Gaseinlaßsystem besondere Anforderungen gestellt werden. (Im allgemeinen ist der Druck des Probevolumens um einen Faktor 10^5-10^7 höher als in der Ionenquelle.)

So sollte

1.) der Druck im Probevolumen zeitlich konstant bleiben,

2.) das Gasgemisch in der Ionenquelle über längere Zeit die gleiche Zusammensetzung wie die Probe haben.

Um die 1.) Bedingung zu erfüllen, muß der Vorratskolben des Massenspektrometers sehr groß sein, was aus praktischen Gründen (Probemenge, Zeit der Probenahme) nicht möglich ist. Das CH 5-Massenspektrometer hat ein Vorratsvolumen von 1,9 l. Der Druckabfall während der Analyse liegt in der Größenordnung von 10%/h für Argon.

Zu 2.) kann gesagt werden, daß das Gas durch die Öffnung zur Ionenquelle entweder rein molekular oder rein viskos strömen kann, was durch Durchmesser und Länge der Eintrittsdüse in die Ionenquelle vorgegeben wird. Durch die verschiedenen Ausströmgeschwindigkeiten bei molekularer Strömung der einzelnen Molekülsorten - die leichtere Komponente strömt vor der Düse schneller aus als die schwerere- tritt eine

Verarmung an leichterer Komponente vor der Düse ein, falls der Konzentrationsunterschied nicht schnell genug durch Diffusion aus dem Vorratskolben ausgeglichen wird. Beim CH5-Massenspektrometer hat man dann eine molekulare Strömung vorliegen, wenn der Druck im Vorratskolben etwa 0,05 Torr beträgt. Arbeitet man unter diesen Bedingungen, so macht sich dieser Trenneffekt schon deutlich bemerkbar. Diejenigen Fehler im Einlaßsystem, die durch einmaliges Einlassen oder periodisch sich wiederholende Einlaßvorgänge auftreten, wie z.B. der zeitliche Druckabfall im Vorratskolben oder der Trenneffekt bei längeren Einströmzeiten, können dadurch vermieden werden, wenn die Gase kontinuierlich in die Ionenquelle einströmen. Die kontinuierliche Arbeitsweise hat darüberhinaus den Vorteil, daß das Absorptionsgleichgewicht an der Wand durch längeres Durchströmen mit der Gasprobe eingestellt wird und damit die Analyse nur gering verfälscht wird. Diese Wandbelegung muß besonders bei kleinen Konzentrationen und bei polaren Verbindungen, wie z.B. beim NO, berücksichtigt werden. Der kontinuierliche Gaseinlaß bei molekularer Strömung ist in Abb. 7 wiedergegeben.

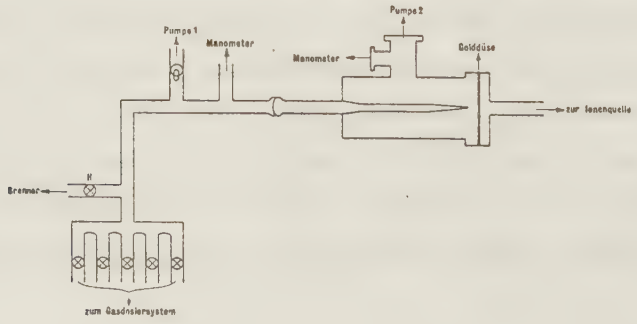

Abb. 7 Kontinuierliches Gaseinlaßsystem.

Die Golddüse für das CH5-Massenspektrometer besteht aus einer 50 µ dicken Goldfolie, die mit drei Löchern versehen ist. Jedes Loch hat einen Durchmesser von 20 µ. Die mittlere freie Weglänge der Moleküle beträgt für 1 Torr 100 µ, d.h., daß 1 Torr ungefähr die obere Druckgrenze ist, bis zu der man noch mit fast reiner Molekularströmung durch die Golddüse rechnen kann.

Der kontinuierliche Gaseinlaß wurde deshalb mit 2 Pumpenanschlüssen versehen, wobei der eine sich direkt vor der Golddüse befand. Der Druck wurde auf diese Weise stufenweise erniedrigt. Im Prinzip setzt sich der Gaseinlaß aus zwei Teilen zusammen. Der eine besteht aus Gaszuführungsleitung und dem ersten Pumpenanschluß, und der andere aus einem Edelstahlgehäuse, das die Verbindung der Gaszuführungsleitung mit dem CH5-Massenspektrometer herstellt und außerdem den zweiten Pumpenanschluß enthält. Das Gaszuleitungsrohr wurde über eine vakuumdichte Schliffverbindung in das Edelstahlgehäuse geführt, wo es sich verjüngte und dicht vor der Golddüse endete. Über eine Flanschverbindung wurde das Edelstahlgehäuse direkt an das Hochvakuumventil des CH5-Massenspektrometer angeschraubt.

Die Pumpe P_1, eine Sperrschieberpumpe S 200 der Firma Leyboldt, erniedrigte den Reaktionsdruck zunächst auf einen gewünschten Vordruck, der zwischen 0,5 und 10 Torr beliebig einzustellen war. Die Pumpe P_2, eine Drehschieberpumpe D 12

der Firma Leyboldt, reduzierte den sog. Vordruck noch einmal auf 1/10 seines Wertes, so daß maximal ein Druck von 1 Torr vor der Golddüse lag. Der Vordruck sowie der Druck im Edelstahlgehäuse konnte mit Hilfe zweier Kompressions-Vakuummeter (Kompressions-Vakuummeter nach Kammerer, Firma Leyboldt) getrennt abgelesen werden.

2.6.2 Das CH5-Massenspektrometer

Die Reaktionsprodukte wurden mit dem hochauflösenden Massenspektrometer CH5 der Firma Varian MAT GmbH. Bremen analysiert. Dieses Massenspektrometer ist ein einfach fokussierendes Gerät mit einem 90° Sektorfeld und einem Ablenkradius von 21 cm. Es besitzt ein Auflösungsvermögen von maximal $M/\Delta M = 13000$ bei 10 % Tal. Das bedeutet, daß das Gerät noch alle diejenigen Massen trennt, die sich z.B. bei einem mittleren Molekulargewicht von 50 um $\Delta M = 4.10^{-3}$ unterscheiden.

In der Abb. 8

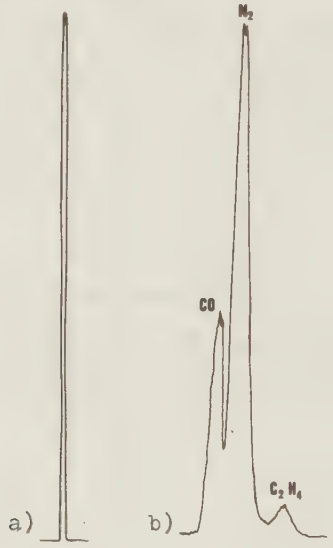

Abb. 8 Massenspektrum für das Gemisch: Kohlenmonoxid, Stickstoff, Ätylen. Bild a):Niederauflösung;

werden Niederauflösung und Hochauflösung dieses Gerätes gegenübergestellt. In Bild a) und b) wurde ein Gemisch von Kohlenmonoxid, Stickstoff und Äthylen analysiert, in Bild c) und d) Stickstoffoxid, Formaldehyd und Äthan. In der Niederauflösung erfolgt keine Aufspaltung der Massen, während in der Hochauflösung die Massen gut voneinander getrennt werden. Quantitatives Arbeiten mit dem Massenspektrometer setzt voraus, daß das registrierte Signal proportional dem Partialdruck bzw. dem Molenbruch des entsprechenden Gases in der Ionenquelle sein muß. Die Überprüfung ergab, daß sowohl in der Niederauflösung als auch in der Hochauflösung quantitative Messungen möglich sind.

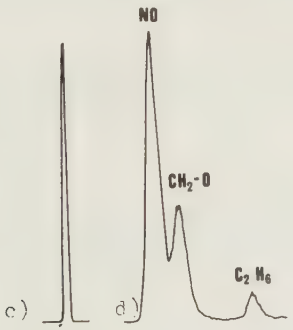

Abb. 8 Massenspektrum für das Gemisch: Stickstoffoxid, Formaldehyd, Äthan. Bild c): Niederauflösung; Bild d): Hochauflösung.

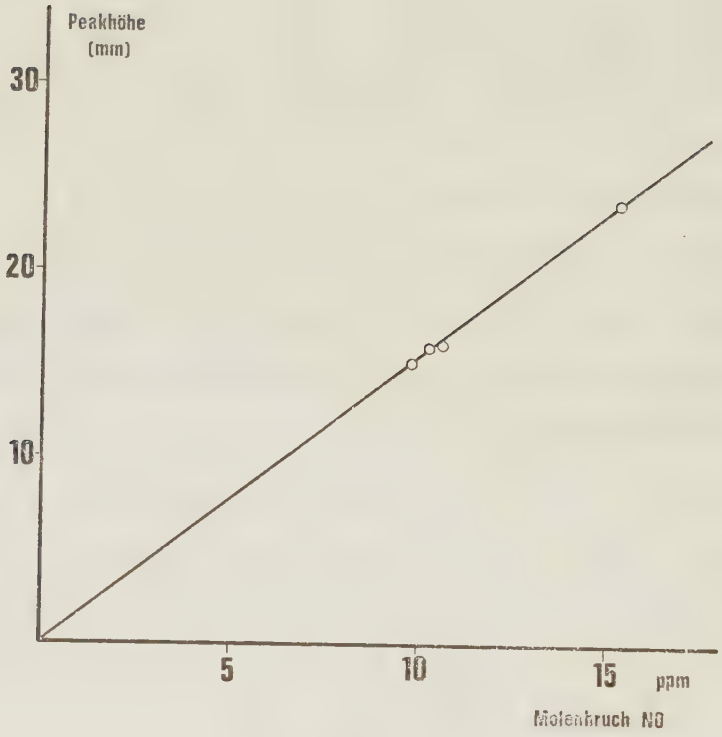

Abb. 9a Peakhöhe in Abhängigkeit vom Molenbruch NO; gemessen mit der Niederauflösung.

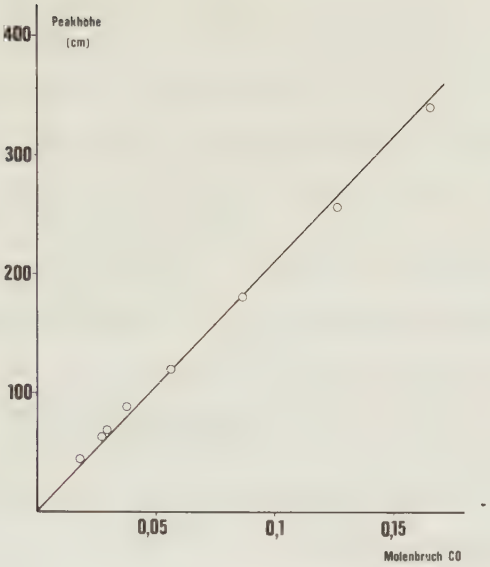

Abb. 9b Peakhöhe in Abhängigkeit vom Molenbruch CO.
Gemessen mit der Hochauflösung.

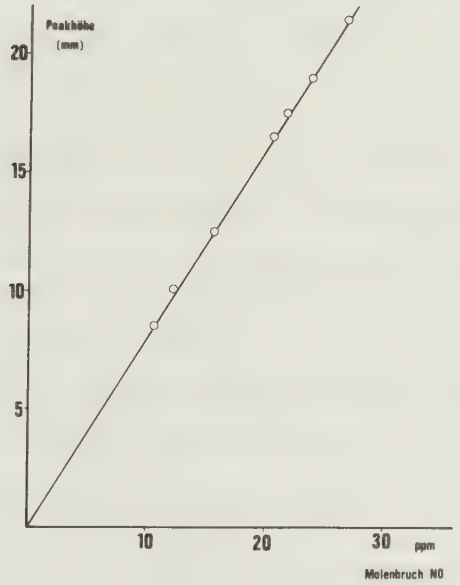

Abb. 9c Peakhöhe in Abhängigkeit vom Molenbruch NO.
Gemessen mit der Hochauflösung.

In der Abb. 9 ist die Abhängigkeit der Peakhöhe vom Molenbruch aufgetragen: in Bild a) für die Niederauflösung, in Bild b) und c) für die Hochauflösung. In der Abbildung b) handelt es sich um verschiedene CO-N_2-Gemische, die mit der Hochauflösung getrennt wurden, wobei die Stickstoffkonzentration gegenüber der Kohlenmonoxidkonzentration um das 10 bzw. 20fache erhöht war. Aufgetragen ist der Molenbruch des Kohlenmonoxids gegen die Peakhöhe. Die Abbildung c) zeigt, daß auch quantitatives Messen mit der Hochauflösung im ppm-Bereich möglich ist. Die Nachweisgrenze für quantitative Messungen lag in der Niederauflösung bei etwa 1 ppm, für die Hochauflösung bei etwa 5 ppm, wie aus der Abbildung 9 zu ersehen ist.

2.6.3 Gasanalyse am Massenspektrometer

Die Flammengase wurden direkt über den kontinuierlichen Gaseinlaß in die Ionenquelle gegeben, wobei der Druck im Einlaßsystem 3 Torr betrug. Oberhalb von 3 Torr besteht keine strenge Proportionalität mehr zwischen Signal und Partialdruck, unterhalb 3 Torr nimmt die Nachweisempfindlichkeit ab. Je nach den Erfordernissen wurde mit der Hochauflösung bzw. mit der Niederauflösung gearbeitet, dabei betrug die Ionisierungsenergie 70 eV. Die Tabelle II enthält eine Aufstellung über die möglichen Analyseprodukte, die unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen und bei Verwendung der einzelnen Brennstoffe gebildet werden können.

Tabelle II

m/e	Mögliche Analyseprodukte
2	H_2
16	$O^{(')}$, CH_4, $NH_2{}^{(')}$
17	NH_3, $^{17}O^{(')}$
18	H_2O, $^{18}O^{(')}$
26	$CN^{(')}$, $C_2H_2{}^{(")}$
27	HCN, $C_2H_3{}^{(')}$
28	CO, N_2, $C_2H_4{}^{(")}$
30	$^{12}C^{18}O$, NO, C_2H_6, $^{15}N^{15}N$, $CH_2{=}O$
32	O_2
40	Ar
44	CO_2
78	C_6H_6

(') = Bruchstückion

(") = mögliches Analyseprodukt und Bruchstückion

Die Massen 2,32,40, 44 und 78 werden nicht von Bruchstückionen überlagert, so daß deren Höhe ein direktes Maß für ihre Konzentration darstellt.

Die Massen 16, 17, 18, 26, 27, 28 und 30 können hingegen von zwei, bzw. mehreren Substanzen überlagert werden. Dabei konnten die Massen 16, 17, 18, 26, und 27 ohne weiteres den einzelnen Komponenten zugeordnet werden. Auch Masse 28 konnte ohne Schwierigkeiten in ihre drei mögliche Komponenten CO, N_2 und C_2H_4 getrennt werden, siehe Abb. 8 b. Komplizierter wurde es hingegen bei Masse 30. Hier können wenigstens 5 Substanzen gleichzeitig auftreten. Die beiden Isotope $^{15}N^{15}N$ und $^{12}C^{18}O$ und die Verbindungen NO, $CH_2{=}O$ und C_2H_6. Will man die beiden eventuell möglichen Reaktionsprodukte Formaldehyd und Äthan vom Stickstoffoxid abtrennen, so benötigt man für das Formaldehyd ein Auflösungsvermögen von $M/\Delta M = 2300$, für das Äthan nur $M/\Delta M = 650$. Für die beiden Isotope $^{15}N^{15}N$ und $^{12}C^{18}O$ ein Auflösungsvermögen von $M/\Delta M = 25000$, für $^{12}C^{18}O$, und 13600 für $^{15}N^{15}N$. Das bedeutet, daß man die beiden Isotope mit Hilfe der Hochauflösung nicht vom Stickstoffoxid abtrennen kann.

Der Isotopenanteil des $^{12}C^{18}O$ beträgt 0,19 %, bezogen auf $^{12}C^{16}O$, d.h. 0,19 % der jeweils gemessenen Kohlenmonoxidkonzentration liegen auf Masse 30. Der Anteil des $^{15}N^{15}N$ beträgt 0,001 %.

Dabei wurden die beiden Isotopenkonzentrationen folgendermaßen bestimmt: Der Gehalt an $^{12}C^{18}O$ wurde aus der Kohlenmonoxidkonzentration, die aus der 1. Massenlinie der hochaufgelösten Masse 28 ermittelt werden konnte, und dem prozentualen Isotopenanteil bestimmt. Der Gehalt an $^{15}N^{15}N$ konnte auf zweierlei Weise ermittelt werden, einmal dadurch, daß für die Untergrundmessung Luft verwendet wurde, zum anderen, wie bei der Bestimmung der Kohlenmonoxidkonzentration, aus der Stickstoffkonzentration und dem prozentualen Isotopenanteil.

Der Verlust der Nachweisempfindlichkeit, der während einer Messung auftrat - die Massenlinien fallen bei gleichen Ausgangsbedingungen und gleichem Druck im Gaseinlaßsystem in einer Stunde etwa um 2 % - wurde dadurch kompensiert, daß während des Versuches Kontrollmessungen eingeschoben wurden.

Die Bestimmung der Konzentrationen über einmal bestimmte Eichfaktoren erwies sich bei der vorliegenden Aufgabenstellung als nicht genau genug. So schwankten die Eichfaktoren - besonders bei der Hochauflösung - teilweise um 10 - 20 % über einen Zeitraum von mehreren Monaten.

Es wurde deshalb nach jeder Messung geeicht; und zwar wurden die Eichgemische so angesetzt, daß die Signale der registrierten Massenlinien der Eichgemische denen der Probe entsprachen.

3. Die Meßergebnisse

3.1 Die stabilen Abgasprodukte

3.1.1 Die Abhängigkeit der stabilen Produkte von der Gemischzusammensetzung λ

Die Abhängigkeit der stabilen Abgasprodukte von der Gemischzusammensetzung λ wurde für verschiedene Flammen (CO-Luft, C_2H_4-Luft, C_2H_2-Luft, H_2-Luft) gemessen. Hierbei ist λ der Faktor, um den der Brennstoffgehalt gegenüber der stöchiometrischen Gemischzusammensetzung erhöht ist. Unter einer stöchiometrischen Gemischzusammensetzung ($\lambda = 1$) soll hier verstanden werden, daß die Verbrennung eines Kohlenwasserstoffes C_mH_n vollständig zu CO_2 und H_2O abläuft:

$$C_mH_n + (m + n/4)O_2 \longrightarrow mCO_2 + n/2H_2O.$$

Wird Luft als Oxidationsmittel verwendet (der O_2-Gehalt der Luft beträgt 20,95 %), ergibt sich

$$\lambda = \frac{[\text{Brennstoff}]}{[\text{Brennstoff}]_{\text{stöch.}}} = \frac{[\text{Brennstoff}]}{[\text{Luft}]} \cdot \frac{m+n/4}{0,2095}.$$

Die Proben wurden in der Nachreaktionszone bei 3 cm Höhe über dem Brenner entnommen, wobei für alle Flammen auf eine konstante Endtemperatur geachtet wurde. Erreicht wurde diese Temperaturkonstanz durch Veränderung des Volumenflusses des Frischgases. Die maximale Abweichung der Temperatur innerhalb einer Meßreihe betrug etwa 30°, bezogen auf den Standardwert $\lambda = 1$. Die Temperatur der verschiedenen Flammen untereinander differierte um 40°, bezogen auf den Mittelwert aus allen Flammen.

Die vier Flammen konnten auf dem Sinterbrenner a) (Kap. 2.2.1) stabilisiert werden. Der Durchsatz des Frischgases, die Frischgasgeschwindigkeit und die Temperatur der vier Flammen sind in der Tabelle III für 3 verschiedene Gemischzusammensetzung wiedergegeben.

Tabelle III

Flamme	Gemischzusammensetzung λ	Durchsatzmenge d. Frischgases [cm^3/sec]	Frischgasgeschwindigkeit [cm/sec]	Temp. [K]
Wasserstoff-Luft	0,85	1220	89	
	1	1367	100	2020
	1,37	1890	137	
Äthylen-Luft	0,85	635	46	
	1	641	47	2060
	1,5	829	60	
Acetylen Luft	0,8	696	50	
	1	644	47	2070
	1,5	563	41	
Kohlenmonoxid-Luft	0,8	360	26	
	1	272	20	2090
	1,5	236	24	

Der Wassergehalt in der Luft betrug im Durchschnitt 0,4 %, bezogen auf den Kohlenmonoxidgehalt.

Gemessen wurden die Konzentrationen der stabilen Produkte im Abgas (H_2, H_2O, CO, CO_2, N_2, O_2), die in Abb. 10 als Funktion von λ aufgetragen sind. Neben den Komponenten, die das Wassergas beschreiben, wurden zusätzlich die Stickstoffkonzentrationen und Sauerstoffkonzentrationen bestimmt. Die entsprechenden Stickstoffoxidkonzentrationen werden gesondert im Kap 3.1.2 behandelt.

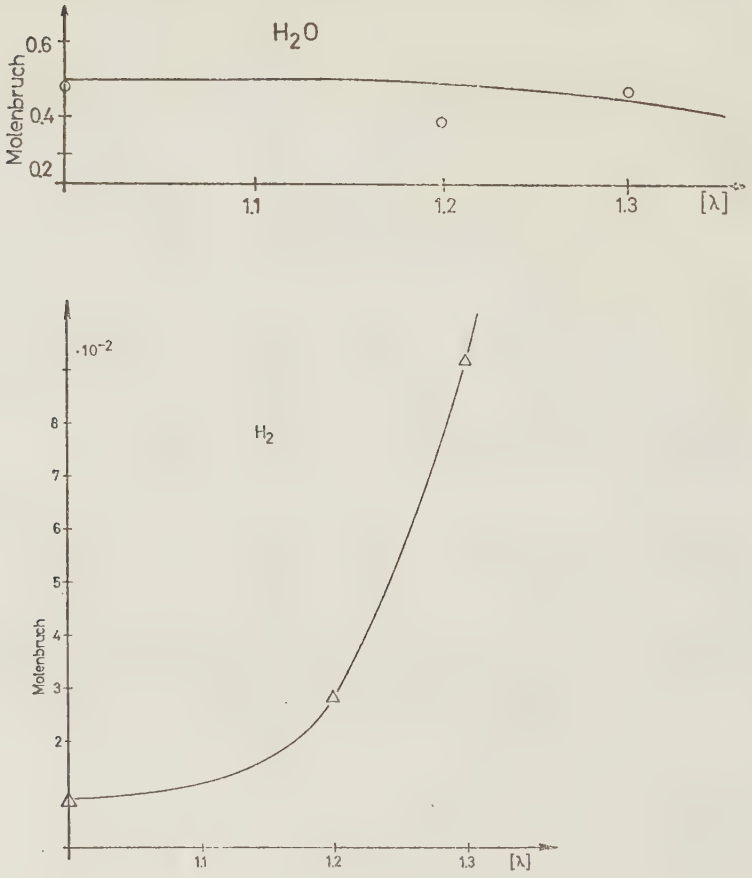

Abb. 10 Molenbruch von H_2 und H_2O in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung λ für die Wasserstoff-Luftflamme; T = 2020 K(λ= 1).

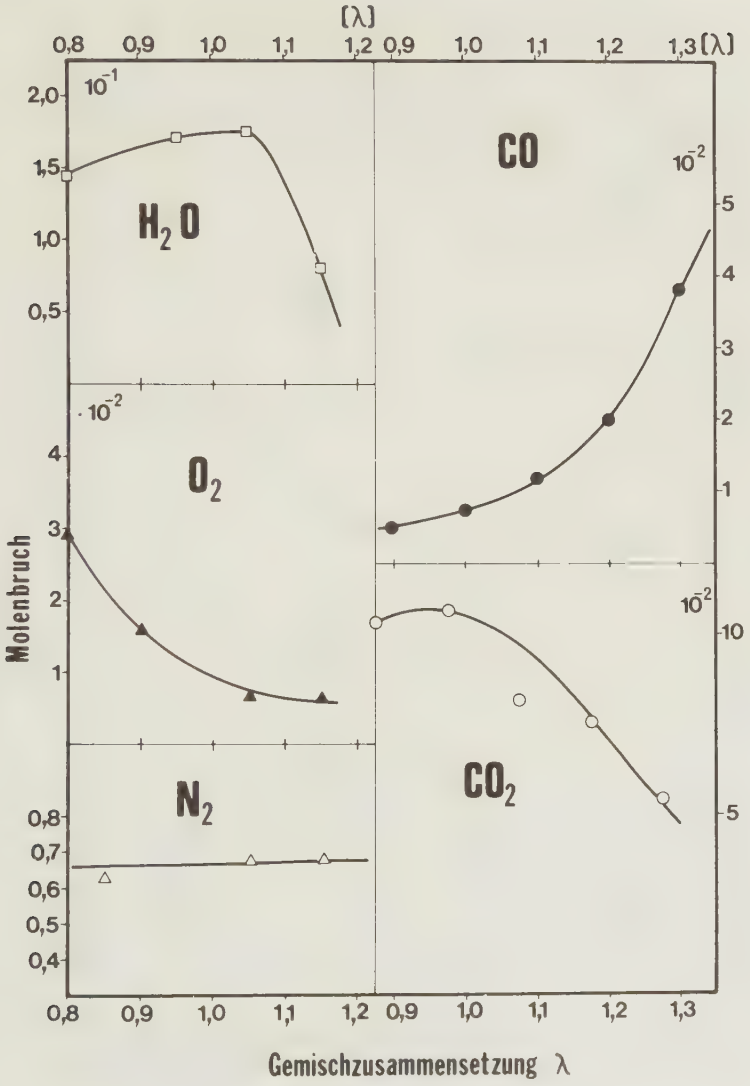

Abb. 10 Stabile Produkte im Abgas für die Ätylen-Luft-Flamme; T = 2060 K ($\lambda = 1$).

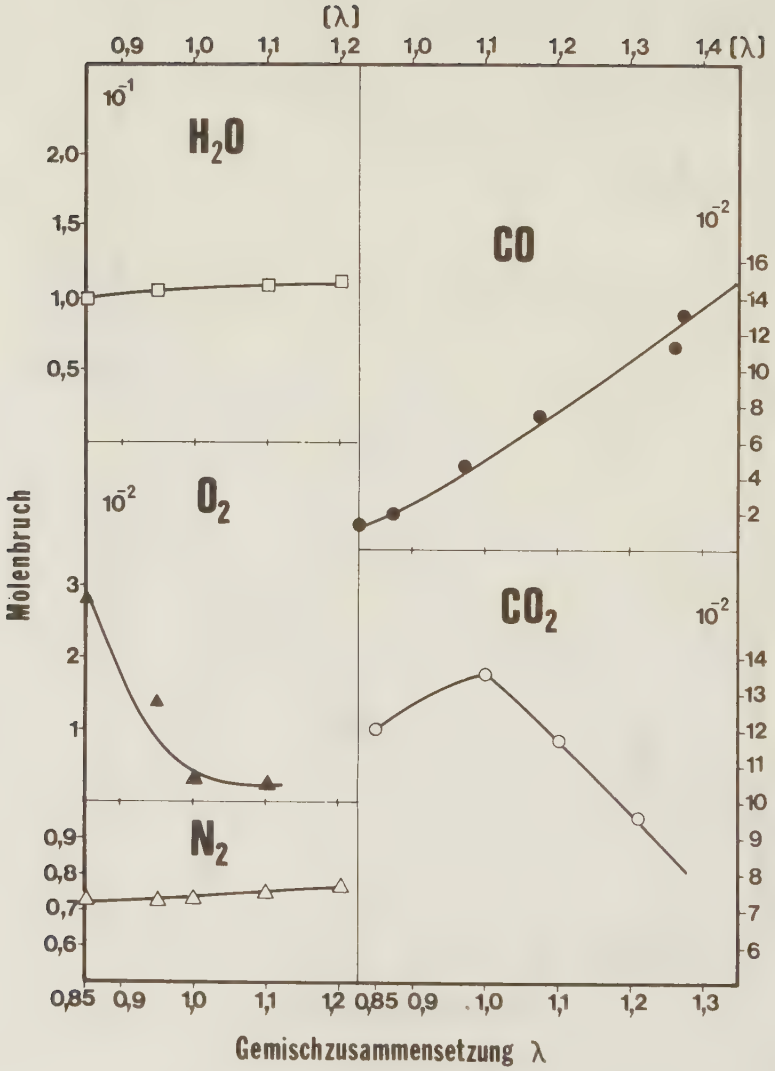

Abb. 10 Stabile Produkte im Abgas für die Acetylen-Luft-Flamme; T = 2070 K ($\lambda = 1$).

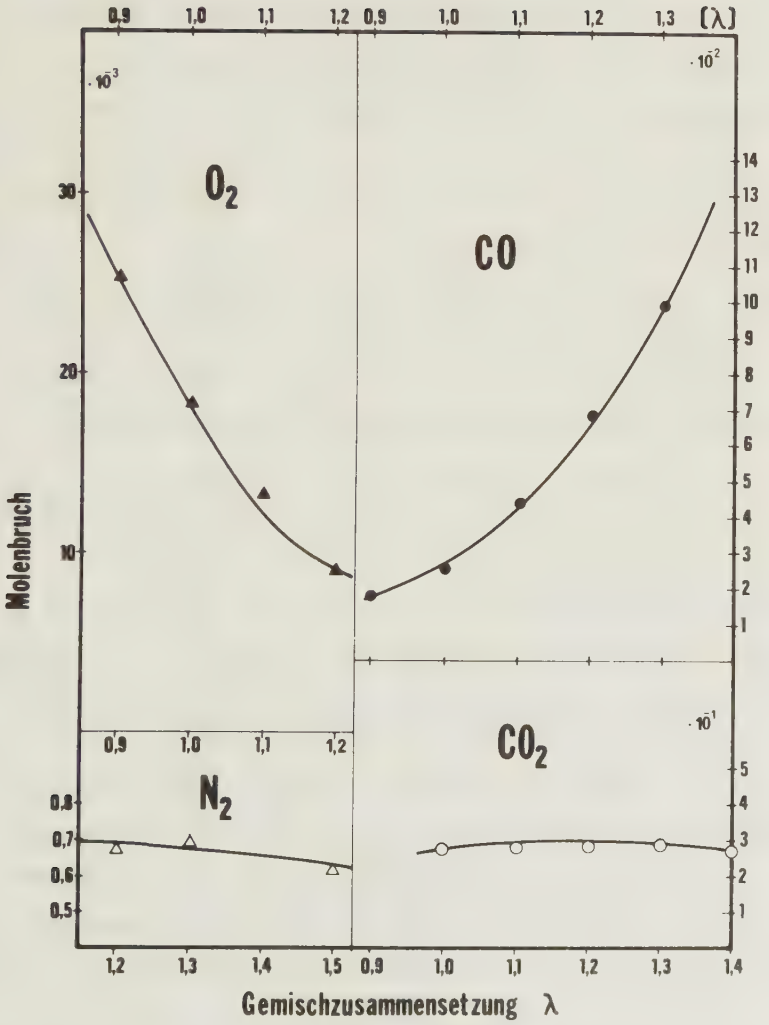

Abb. 10 Stabile Produkte im Abgas für die Kohlenmonoxid-Luft-Flamme; T = 2090 K (λ = 1).

3.1.2 Die Abhängigkeit der Stickstoffoxidkonzentration der Gemischzusammensetzung λ

Die gemessenen Stickstoffkonzentrationen sind unter denen im Kap. 3.1.1 angegebenen Reaktionsbedingungen und für die dort aufgeführten Flammen in Abb. 11 aufgetragen. Qualitativ ist der Verlauf der Stickstoffoxidkonzentrationen von der Gemischzusammensetzung für alle Flammen ähnlich. Beginnt man im mageren Bereich, bei etwa $\lambda = 0{,}8$, so steigen die Konzentrationen bis zu einem Maximalwert an und fallen für brennstoffreiche Gemische ab.

Quantitativ sind die Stickstoffoxid-Kurven sowohl in bezug auf die Abhängigkeit von λ als auch auf maximal gebildetes Stickstoffoxid unterschiedlich. Das Maximum von NO in der Wasserstoff-Flamme und der Kohlenmonoxid-Flamme liegt bei $\lambda \approx 1$. (Bei der Wasserstoff-Flamme war $\lambda(NO_{max}) = 0{,}97$, bei der Kohlenmonoxid-Flamme $\lambda(NO_{max}) = 1{,}05$.) Für die beiden Kohlenwasserstoff-Flammen liegt das Maximum der NO-Kurve im fetten Bereich: hier werden die höchsten Werte für die Acetylen sowie die Ätylen-Flamme bei $\lambda(NO_{max}) = 1{,}25$ erreicht. Die Kohlenmonoxid-Flamme besitzt ein sehr ausgeprägtes Maximum, verglichen mit Acetylen- und Ätylen-Flamme, und vor allem mit der Wasserstoff-Flamme. Der Abfall der NO-Konzentration im fetten Bereich ist nicht einheitlich. Beachtenswert sind die relativ hohen NO-Werte in der Acetylen-Flamme, sogar bei sehr fetten Gemischen. Die maximalen Stickstoffoxidkonzentrationen für die einzelnen Flammen betragen:

$NO_{max}(H_2\text{-Flamme})$ = 25 ppm

$NO_{max}(C_2H_4\text{-Flamme})$ = 172 ppm

$NO_{max}(C_2H_2\text{-Flamme})$ = 188 ppm

$NO_{max}(CO\text{-Flamme})$ = 650 ppm.

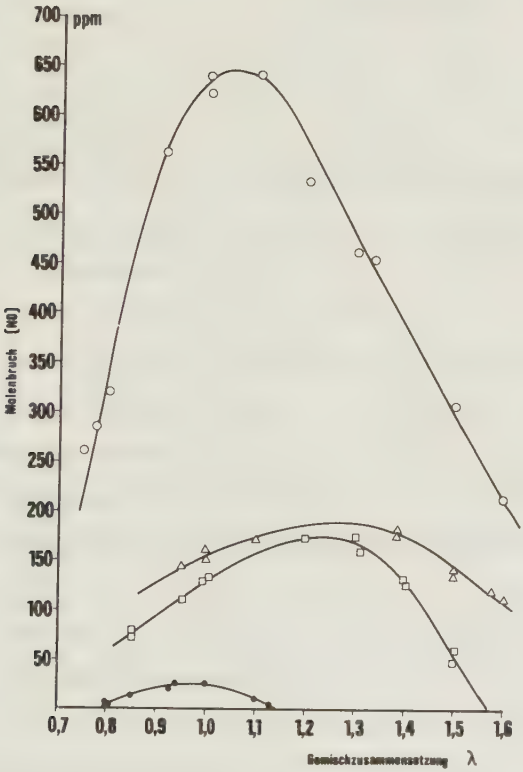

Abb. 11 NO-Konzentration in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung λ.
○ = CO-Luftflamme, T = 2090 K (λ = 1);
△ = C_2H_2-Luftflamme, T = 2072 K (λ = 1);
□ = C_2H_4-Luftflamme, T = 2060 K (λ = 1);
● = H_2-Luftflamme, T = 2020 K (λ = 1).

3.2 Die stabilen Zwischenprodukte

3.2.1 Die gesättigten, ungesättigten und sauerstoffhaltigen Zwischenprodukte

Diejenigen Flammen, die auch auf dem Röhrchenbrenner c) stabilisiert werden konnten, wurden auf ihre Zwischenprodukte hin untersucht. Der Röhrchenbrenner besaß gegenüber dem Sinterbrenner den Vorteil, daß die Reaktionszone zeitlich besser aufgelöst wurde.

Bei der vorliegenden Meßanordnung bedeutet ein Messen innerhalb der Reaktionszone, daß die gewonnenen Analyseergebnisse nur qualitativ sind. Die Probenahmesonde bewirkt in diesem Bereich der Flamme eine so große Störung (s.Kap.4.6), daß die gemessenen Konzentrationen eindeutig einer Reaktionszeit,- d.h. Höhe über dem Brenner- entsprechen.

Die stabilen Zwischenprodukte können aber wertvolle Hinweise für den Oxidationsvorgang der Kohlenwasserstoff in den Flammen darstellen. Für ihre Untersuchung wurden die Benzol-, Ätylen-, Äthan- und Methan-Flamme genommen. Es sind diejenigen Flammen, die auch für die Abhängigkeit der Stickstoffoxidkonzentration vom C/H-Verhältnis verwandt werden (s. Kap. 3.3).

Die Proben wurden bei einer Höhe von 0,2 cm über dem Brenner entnommen. Es konnte in allen Flammen die stabilen Zwischenprodukte Acetylen, Ätylen, Formaldehyd und Äthan nachgewiesen werden. Bei der Bestimmung der Konzentrationen für die vier Verbindungen wurde folgendermaßen verfahren. Formaldehyd und Äthan konnte aus der hochaufgelösten Masse 30 (s.Abb.8 d) ermittelt werden. Für die Bestimmung der Acetylen- und Äthylenkonzentration mußte die Methode des "Herunterrechnens"

angewandt werden, denn Ätylen und Äthan haben die gleiche Hauptmassenlinie. Auch das übrige Bruchstückspektrum ist für beide Massen identisch. Der prozentuale Anteil von Ätylen und Acetylen auf Masse 26 (Hauptmassenlinie des Acetylens) beträgt bei Ätylen 53 %, beim Äthan 21 %.
In Tabelle IV sind die relativen Empfindlichkeiten für das Acetylen-, Ätylen-, Formaldehyd- und Äthanbruchstückspektrum der Massen m/e 26, 28, 30 zusammengetragen.

Tabelle IV

Verbindung	m/e	Relative Empfindlichkeit %		
		26	28	30
C_2H_2		100	-	-
C_2H_4		53	100	-
$CH_2=O$		-	30	78
C_2H_6		21	100	26

In der folgenden Tabelle V sind die Ergebnisse, die über die stabilen Zwischenprodukte erhalten wurden, aufgeführt. Die angegebenen Konzentrationen sind aus den weiter vorne dargelegten Gründen etwa auf den Faktor 2 reproduzierbar.

Tabelle V

Flamme	λ	Stabile Zwischenprodukte (Molenbruch)			
		C_2H_2	C_2H_4	$CH_2=O$	C_2H_6
CH_4	1 1,35	$\sim 9.10^{-5}$ $\sim 10^{-4}$		$\sim 5.10^{-6}$ $\sim 10^{-6}$	$\sim 6.10^{-4}$ $\sim 3,6.10^{-4}$
C_2H_6	1 1,3	$\sim 6.10^{-4}$ $\sim 10^{-3}$		$\sim 6.10^{-6}$ $\sim 2.10^{-6}$	+)
C_2H_4	1 1,25	$\sim 5.10^{-4}$ $\sim 10^{-3}$	+)	$\sim 2.10^{-6}$ $\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-4}$ $\sim 2.10^{-4}$
C_6H_6	1 1,25	$\sim 10^{-3}$ $\sim 10^{-3}$	$\sim 1,5.10^{-5}$ $\sim 1,5.10^{-5}$	$\sim 3.10^{-6}$ $\sim 6.10^{-7}$	$\sim 10^{-4}$ $\sim 10^{-4}$

+) keine Angabe, da unverbrannter Brennstoff noch vorhanden war.

Die Tabelle V zeigt, daß bei der Oxidation eines bestimmten Kohlenwasserstoffes verschiedene höhere und niedere Kohlenwasserstoffe entstehen und am Gesamtablauf der Oxidation teilnehmen. Auffällig ist die Bildung von Acetylen als Zwischenprodukt in allen untersuchten Flammen.

3.2.2 Die stickstoffhaltigen Zwischenprodukte

Auch auf stickstoffhaltige Zwischenprodukte wie Ammoniak, Amine mit der Bruttozusammensetzung RNH_2 (R= Alkylrest), Blausäure und Dicyan wurden einige Flammen, speziell die Acetylen und Ätylen-Flamme, untersucht. Von diesen Substanzen konnte das HCN bei beiden Flammen nachgewiesen werden, nicht jedoch NH_3 bzw. RNH_2. Dies mag einmal an den Versuchsbedingungen liegen, zum anderen aber daran, daß die Konzentrationen der Zwischenprodukte so gering sind, daß sie unterhalb der Nachweisgrenze liegen (Nachweisgrenze für die Hochauflösung des CH5-Massenspektrometer liegt bei etwa 5ppm). Auch Dicyan konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Die Ergebnisse für das HCN sind in Abb. 12 und der Tabelle VI wiedergegeben.

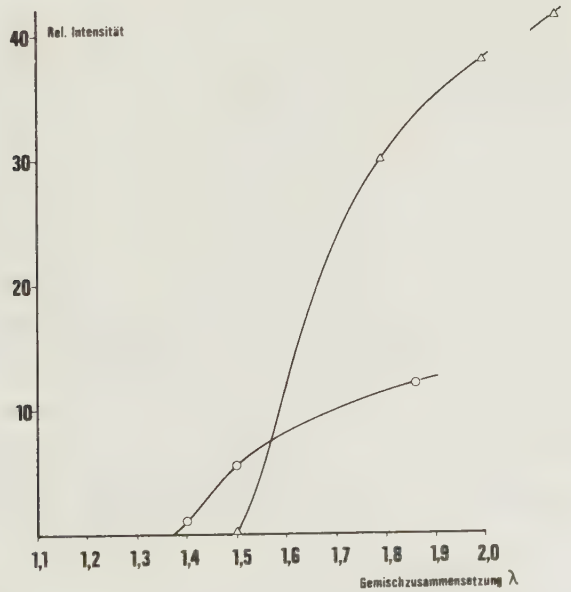

Abb. 12 Die Abhängigkeit des HCN von der Gemischzusammensetzung λ. o = Ätylen-Flamme, Δ = Acetylen-Flamme.

In der Abb. 12 sind die relativen Intensitäten in Abhängigkeit von λ aufgetragen. Die Werte beziehen sich auf eine Höhe über dem Brenner von h = 0,5 cm, und die Flammentemperatur bei 3 cm Höhe über dem Brenner betrug durchschnittlich 2000 K. Aus der Abb. 12 ist zu entnehmen, daß die HCN-Bildung bei fetten Gemischen merkbar wird und danach dann zunimmt, wobei in der Acetylen-Flamme bei gleicher Gemischzusammensetzung und Höhe über dem Brenner z.B. für λ = 1,8 die 2,7fache Menge enthalten ist.

Da für die Bestimmung der HCN-Konzentration selbst kein Eichfaktor zur Verfügung stand, wurde diese mit Hilfe des Eichfaktors bestimmt, der in der Sammlung über "Massenspektrometrische Daten" von CORNU und MASSOT angegeben ist[47]. Die berechneten Werte sind in der Tabelle VI angegeben.

Tabelle VI

Flamme	λ	Höhe ü. d. Brenner [cm]	Molenbruch HCN
C_2H_4-	1,2	0,5	-
Luft	1,4	0,5	$\sim 10^{-7}$
	1,5	0,5	$\sim 10^{-6}$
	1,8	0,5	$\sim 1,2.10^{-6}$
C_2H_2-	1,5	0,5	-
Luft	1,8	0,5	$\sim 4.10^{-6}$
	2,0	0,5	$\sim 5.10^{-6}$

3.3 Die Abhängigkeit der Stickstoffoxidkonzentration vom C/H-Verhältnis

Die vier Brennstoffe Wasserstoff, Ätylen, Acetylen und Kohlenmonoxid, die für die Abhängigkeit der NO-Konzentration von der Gemischzusammensetzung λ gewählt wurden, sollten gleichzeitig den eventuell vorhandenen Einfluß der chemischen Struktur auf die Stickstoffoxidkonzentration aufzeigen.
Dabei sollten einmal zwei Brennstoffe mit verschiedenem C/H- Verhältnis genommen, einmal Äthylen mit einem C/H-Verhältnis von 0,5 und zum anderen Acetylen mit einem C/H-Verhältnis von 1. Dazu die Knallgasflamme mit C/H=0, und als letztes sollte ein Brennstoff angewandt werden, der in der chemischen Zusammensetzung keinen Wasserstoff enthält.
Hier bot sich die reine Kohlenmonoxid-Luftflamme an, deren Flammengeschwindigkeit in Abwesenheit von Wasserstoff jedoch kleiner als 3 cm/sec ist. Damit ist es schwer, sie als stationäre Flamme experimentell zu verwirklichen. Spuren von Wasserdampf reichen aber aus, die Flamme auf dem Brenner zu stabilisieren.
Die Ergebnisse zeigen (siehe Abb.11), daß neben der Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung auch eine deutliche Abhängigkeit der Stickstoffoxidkonzentration von der chemischen Struktur des Brennstoffes besteht.
Dieses Verhalten sollte näher untersucht werden. Dabei wurde versuchsweise angenommen, daß das C/H-Verhältnis in den Kohlenwasserstoffverbindungen Einfluß auf die Stickstoffoxidbildung, und damit auf die Stickstoffoxidkonzentration nimmt.

So wurden zunächst einmal Brennstoffe mit verschiedenem C/H-Verhältnis verwandt. Sie sind in Tabelle VII aufgeführt. Gleichzeitig werden in Tab. VII die für diese Experimente angewandten Durchsätze des Frischgases und die Frischgasgeschwindigkeiten mit angegeben.

Tabelle VII

Brennstoff	C/H-Verhältnis	Durchsatzmenge d.Frischgases (cm^3/sec)	Fischgasgeschwindigkeit (cm/sec)
Acetylen	1	363	26
Benzol	1	205	15
Ätylen	0,5	308	22
Äthan	0,33	386	28
Methan	0,25	276	20

Gemessen wurden für konst. Temperatur und konst. Gemischzusammensetzung alle in den Flammengasen anfallenden stabilen Produkte. Dabei wurden die Messungen teilweise auf dem Brenner a) (s. Kap. 2.2) bzw. auf dem Röhrchenbrenner c) ausgeführt. Die Ergebnisse, die bei diesen Untersuchungen erzielt wurden,sind in Tabelle VIII angegeben. Die gleichfalls mitgemessenen Stickstoffoxidkonzentrationen werden in Tabelle IX gesondert aufgeführt.

Tabelle VIII

Abgasprodukt	T [K]	Flamme: Acetylen-Luft	
		λ	Molenbruch
H_2	1830	1	$8{,}3.10^{-4}$
H_2O			$8{,}6.10^{-2}$
CO			$8{,}8.10^{-3}$
CO_2			$1{,}5.10^{-1}$
O_2			7.10^{-3}
		Flamme: Benzol-Luft	
Abgasprodukt	T [K]	λ	Molenbruch
H_2	1830	1	$7{,}1.10^{-4}$
H_2O			$8{,}5.10^{-2}$
CO_2			$1{,}3.10^{-1}$
CO			7.10^{-3}
N_2			$6{,}7.10^{-1}$
		Flamme: Ätylen-Luft	
Abgasprodukt	T [K]	λ	Molenbruch
H_2	1828	1	$8{,}4.10^{-4}$
H_2O			$1{,}3.10^{-1}$
CO			$4{,}3.10^{-3}$
CO_2			$1{,}2.10^{-1}$
O_2			$8{,}4.10^{-3}$
N_2			$6{,}2.10^{-1}$

Abgasprodukt	T [K]	Flamme: Äthan-Luft	
		λ	Molenbruch
H_2	1828	1	-
H_2O			$1,6.10^{-1}$
CO			$4,3.10^{-3}$
CO_2			$1,0.10^{-1}$
O_2			$4,6.10^{-3}$
N_2			$7,3.10^{-1}$
Abgasprodukt	T [K]	Flamme: Methan-Luft	
		λ	Molenbruch
H_2	1830	1	$1,1.10^{-3}$
H_2O			$1,9.10^{-1}$
CO			$3,8.10^{-3}$
CO_2			$9,0.10^{-2}$
O_2			$4,7.10^{-3}$
N_2			$6,7.10^{-1}$

Tabelle IX

Brennstoff	C/H-Verhältnis	λ	T [K]	Molenbruch NO ppm
Acetylen	1	1	1830	59
Benzol	1	1	1830	63
Ätylen	0,5	1	1828	44,5
Äthan	0,33	1	1828	37
Methan	0,25	1	1830	29

Tabelle IX zeigt, daß mit steigender Zahl der H-Atome in einer Kohlenwasserstoffverbindung die gemessene NO-Konzentration fällt. Interessant ist dabei das Ergebnis, das mit der Acetylen- und der Benzol-Flammen erhalten wurde. Die NO-Konzentration für beide Flammen stimmt recht gut überein, der Unterschied beträgt nur 4 ppm. Dieses Ergebnis ließ vermuten, daß nicht der Brennstoff die Stickstoffoxidmenge mitbestimmt, sondern lediglich das C/H- Verhältnis in einem Brennstoff. Wenn diese Annahme richtig war, so sollte man eine Veränderung in der NO-Konzentration auch dann erhalten, wenn man das C/H-Verhältnis z.B. von 1:1 durch Zumischen der entsprechenden Wasserstoffmenge auf 1:2 erhöht, oder aber, wenn man von einer Acetylen-Flamme ausgeht und durch Hinzugabe der stöchiometrischen Menge an Wasserstoff zu einer hypothetischen "Ätylen-Flamme" übergeht. Auf zweierlei Weise wurden diese Annahmen geprüft, einmal an der Acetylen-Flamme, und zum anderen an der Benzol-Flamme. Ausgegangen wurde in beiden Fällen von einer Flamme mit einer Gemischzusammensetzung von $\lambda = 1$ und einer Temperatur für beide Flammen von 1830 K. Zu jeder Flamme wurde dann die Menge Wasserstoff, die zur gewünschten Erhöhung des C/H-Verhältnisses notwendig war, dazugegeben. Desgleichen wurde der Sauerstoffgehalt, bzw. die Luftmenge erhöht, so daß das Mischungsverhältnis Brennstoff (Kohlenwasserstoff + Wasserstoff) zu Luft $\lambda = 1$ entsprach. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle X zusammengefaßt.

Tabelle X

Brennstoff	C/H-Verhältnis	λ	T [K]	Molenbruch NO ppm
Acetylen	1	1	1830	59
Benzol	1	1	1830	63
Acetylen + Wasserstoff	0,5	1	1828	48
Benzol + Wasserstoff	0,5	1	1824	42

Bei der Acetylen-Flamme sowie bei der Benzol-Flamme fiel nach Zugabe von Wasserstoff die NO-Konzentration. Die beiden Werte für das C/H-Verhältnis 0,5 stimmen nicht so gut überein; das mag daran liegen, daß einmal die Temperatur für die Benzol-Wasserstoff-Flamme um einige Grade niedriger lag als die der Acetylen-Wasserstoff-Flamme, zum anderen dürfte es an der Meßungenauigkeit liegen.

Alle Meßergebnisse, die über die Abhängigkeit der NO-Konzentration vom C/H-Verhältnis gefunden wurden, sind noch einmal in Abb.13

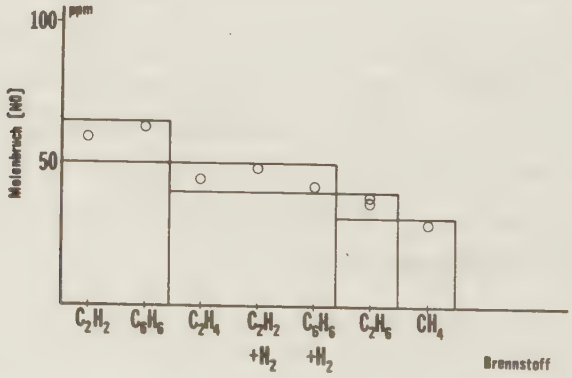

Abb. 13 Abhängigkeit der NO-Konzentration vom Brennstoff (C/H-Verhältnis); λ= 1; T = 1830 K.

graphisch aufgetragen, da auf diese Art die Zusammenhänge der NO-Konzentration mit dem C/H-Verhältnis besser zu erkennen sind als in den Tabellen.

Die Versuche über das Verhalten des Stickstoffoxides bei verschiedenem C/H-Verhältnis wurden dahingehend noch erweitert, daß zu einer Wasserstoff-Flamme Kohlenmonoxid dazugegeben wurde und die NO-Menge gemessen wurde. Dabei wurden wiederum die Temperatur und die Gemischzusammensetzung konstant gehalten. Gemessen wurde bei $\lambda = 1$. Auch bei diesen Experimenten wurde die Luftmenge auf den Gesamtbrennstoff (H_2 und Prozentgehalt CO) bezogen. Die Temperatur betrug T = 1940 . In Abb. 14

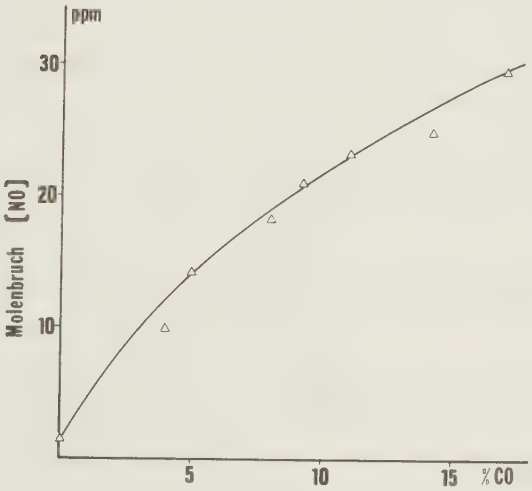

Abb. 14 Abhängigkeit der NO-Konzentration von der zu einer Wasserstoff-Luftflamme zugemischten Menge Kohlenmonoxid. $\lambda = 1$; T = 1940 K.

ist der Molenbruch NO in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge Kohlenmonoxid aufgetragen. Der Prozentgehalt CO bezieht sich auf den Wasserstoff gehalt. Die graphische Darstellung zeigt, daß mit zunehmender CO-Konzentration die Stickstoffoxidkonzentration kontinuierlich steigt. Bei 17 % CO-Zugabe hat sich der NO-Wert um etwa das 30fache erhöht.

3.4. Die Stickstoffoxidkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit der NO-Konzentrationen wurde für die Acetylen- und die Ätylen-Luftflamme bei $\lambda = 1$ gemessen. Die Ergebnisse (s.Abb.15)

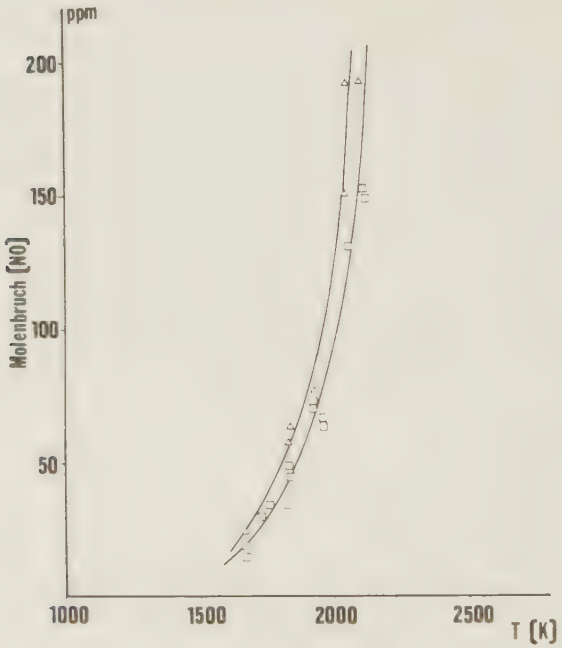

Abb. 15 Stickstoffoxid-Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur $1600 \leq T \leq 2100$ K.
Δ = Acetylen-Flamme,
□ = Ätylen-Flamme.

zeigen, daß mit steigender Temperatur die NO-Konzentration zunimmt. Dabei sind die NO-Werte in der Ätylen-Flamme im gemessenen Temperaturbereich stets kleiner als diejenigen in der Acetylen-Flamme. Für beide Flammen ergibt sich jedoch ein linearer Zusammenhang zwischen lg [NO] und 1/T (s. Abb. 16).

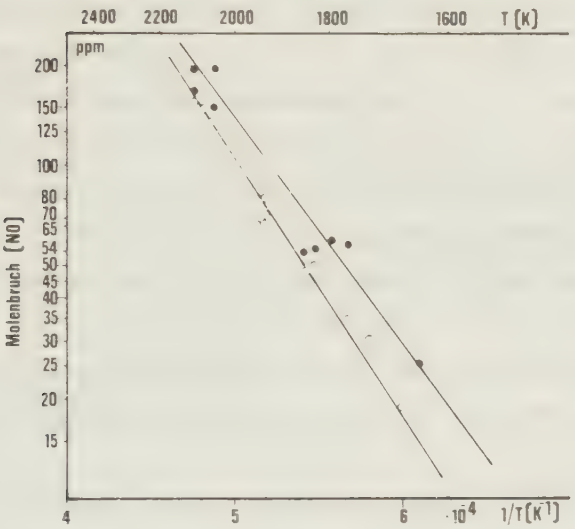

Abb. 16 NO-Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur. Aufgetragen lg [NO] gegen 1/T.
● = Acetylen-Flamme,
o = Ätylen-Flamme.

3.5 Abhängigkeit der Stickstoffoxidkonzentration von der Höhe über dem Brenner

Auskünfte über Bildungsgeschwindigkeiten einer Substanz können häufig bestimmt werden, wenn zeitliche Änderungen von der Reaktion gemessen werden. Die NO-Konzentration in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner - und damit der Reaktionszeit - ist deshalb ein wichtiger Parameter.

In Abb. 17 ist für zwei verschiedene Gemischzusammensetzungen $\lambda = 1$ und $\lambda = 1{,}5$ der Ätylen-Flamme die NO-Konzentration in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner aufgetragen. Für $\lambda = 1$, und von 1 cm Höhe über dem Brenner an aufwärts steigt die NO-Menge linear an. Für eine Höhe < 1 cm fallen die NO-Werte deutlich steiler ab. Für $\lambda = 1{,}5$ ist der Kurvenverlauf ähnlich wie der für $\lambda = 1{,}0$. Der lineare NO-Anstieg verläuft jedoch weniger steil als der für $\lambda = 1$. Dieses Ergebnis zeigt sich auch bei anderen gemessenen Kohlenwasserstoff-Flammen, daß nämlich die NO-Konzentration für stöchiometrische Gemischzusammensetzung linear ansteigt, für fette Gemischzusammensetzung nahezu horizontal verläuft.
Dieses unterschiedliche Verhalten scheint beachtenswert, denn, obwohl man einen stärkeren Temperaturabfall für $\lambda = 1$ mit zunehmender Höhe über dem Brenner mißt, findet man doch eine höhere Konzentrationszunahme für die Gemischzusammensetzung als für $\lambda = 1{,}5$.
Aber auch für $\lambda = 1{,}5$ läuft die NO-Gerade mit kleiner werdender Reaktionszeit nicht mehr linear, sondern für $t \longrightarrow 0$ biegt sie deutlich ab.
Zusätzlich wird in Abb. 18 die NO-Konzentration in der Höhe über dem Brenner noch für die Knallgasflamme $\lambda = 1$ wiedergegeben. Auch hier wurde das gleiche Ergebnis gefunden: linearer Anstieg der NO-Mengen von 1 cm Höhe über dem Brenner an aufwärts, deutliches Absinken der NO-Konzentration für kurze Reaktionszeiten.

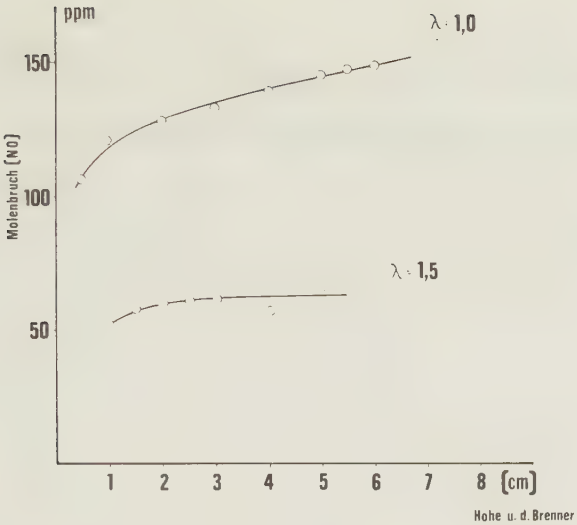

Abb. 17 NO-Konzentration in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner für die Äthylen-Flamme.

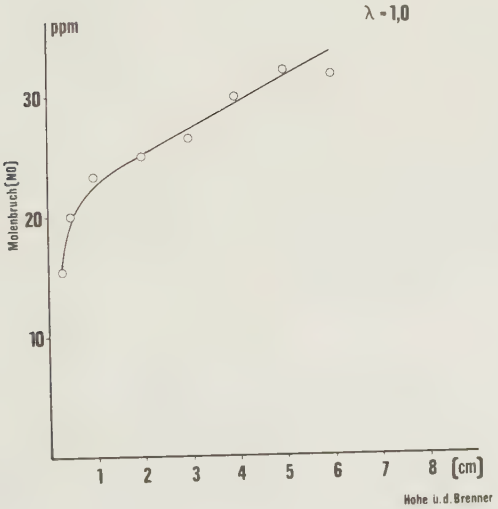

Abb. 18 NO-Konzentration in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner für die Wasserstoff-Flamme.

Die in der Reaktionszone oder dicht oberhalb davon (0,2 - 0,3 cm) gemessenen NO-Werte wurden nicht mit aufgeführt, da sich in diesem Meßbereich die Störung in der Flamme durch Einführen der Sonde so stark bemerkbar macht, daß die gemessene NO-Konzentration nicht als repräsentativ für die angegebene Höhe über dem Brenner angesehen werden konnte.

4. Diskussion

4.1. Vergleich der Temperaturen: a) Linienumkehrmethode b) über das Wassergasgleichgewicht berechnete Temperatur

Die Temperatur in den Flammengasen läßt sich über das Wassergasgleichgewicht dann berechnen, wenn einmal die Voraussetzung der Gleichgewichtseinstellung erfüllt ist, und wenn die dazugehörenden Komponenten H_2,H_2O, CO_2 und CO genau gemessen werden können. Damit hat man die Möglichkeit, die mit der Linienumkehrmethode erhaltenen Temperaturen mit denen über das Wassergasgleichgewicht berechneten zu vergleichen. Es zeigte sich, daß für einen Vergleich der beiden Temperaturen der Fehler in der Konzentrationsbestimmung jeder Komponente kleiner als 5 % sein müßte. 5 % Fehler in der Konzentrationsbestimmung bewirkt im ungünstigsten Falle eine Abweichung im K_p-Wert von 20 % bei 2000 K, da hier die Temperaturabhängigkeit von K_p gering ist. Dies entspricht einer Temperaturdifferenz von 200°. Bei der vorliegenden Aufgabenstellung konnte jedoch diese Meßgenauigkeit der Konzentrationen mit dem Massenspektrometer nicht erreicht werden. Deshalb stützen sich alle quantitativen Temperaturangaben auf die spektroskopisch gewonnenen Daten.
Die maximale Abweichung der beiden Temperaturen betrug 250°, wobei die über das Wassergasgleichgewicht erhaltene Temperatur im allgemeinen höher lag.
Für die nach der Linienumkehrmethode gemessenen Temperaturen wurde der relative Fehler zu 2 % abgeschätzt, was einer Temperaturdifferenz von 20° entspricht.

4.2. Fehlerabschätzung für die mit dem Massenspektrometer ermittelten Substanzen

Der relative Fehler der Einzelmessung im Reaktionsgemisch für die Produkte, die mit der Niederauflösung registriert wurden (wie CO_2, Ar), betrug der Fehler 5 %. Für die Substanzen, die mit der Hochauflösung analysiert werden mußten (CO, N_2, C_2H_2, C_2H_4), betrug der Fehler 10 %. Dieser Fehler von 10 % gilt auch für das Stickstoffoxid, für magere Gemischzusammensetzung von $0{,}75 \leq \lambda \leq 1$. Für fette Gemischzusammensetzung wird der relative Fehler für das Stickstoffoxid durch den hohen Isotopenanteil des Kohlenmonoxids auf Masse 30 beträchtlich höher und beträgt für $\lambda = 1{,}3$ etwa 20 %.

Der Fehler in der Wasserstoffkonzentration beträgt 5 %, wenn die Spannungen der Ionenoptik des Massenspektrometers speziell auf die Masse 2 justiert werden. Er wird größer als 10 %, wenn die übliche Justierung auf die höheren Massen (m/e = 12 - 100) beibehalten wird. Dieser Fehler wurde bei der quantitativen Bestimmung der Produkte mit $m/e \leq 12$ bei einigen Messungen in Kauf genommen, da die Änderung der Ionenoptik die Empfindlichkeit und die Eichfaktoren für die höheren Massen stark beeinflußt hätten.

4.3. Über die Gleichgewichtseinstellung in der Nachreaktionszone. Vergleich von gemessenen mit berechneten Gleichgewichtswerten

Die Frage, ob die stabilen Produkte bei der gemessenen Höhe über dem Brenner (h = 3 cm) im Gleichgewicht vorliegt oder nicht,läßt sich dann beantworten, wenn man die gemessenen Substanzen mit berechneten Gleichgewichtswerten vergleicht. Grundlage für die im folgenden berechneten Gleichgewichtskonzentrationen bildete das Verfahren von WEINBERG[20].
Die Programme waren so angelegt+), daß dem $N_2/O_2/2NO$-Gleichgewicht auch die des CO/CO_2- und des Knallgassystems berücksichtigt werden. An den simultanen Reaktionen konnten 20 Komponenten teilnehmen:
C, H, N, O, OH, H_2O, N_2, CO, NO, HCN, $CH_2{=}O$, O_2, H_2, CH,C_2H_2, C_2H_4, CH_3, CH_4, C_2, C_3. Für alle untersuchten Flammen wurden für die oben angeführten 20 Komponenten die Gleichgewichtskonzentrationen in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung λ und der Temperatur berechnet.

+) Die Programme sind von Herrn Dr. Jürgen Warnatz,T,H. Darmstadt aufgestellt und die Berechnungen von ihm ausgeführt worden, wofür ich ihm an dieser Stelle sehr danken möchte.

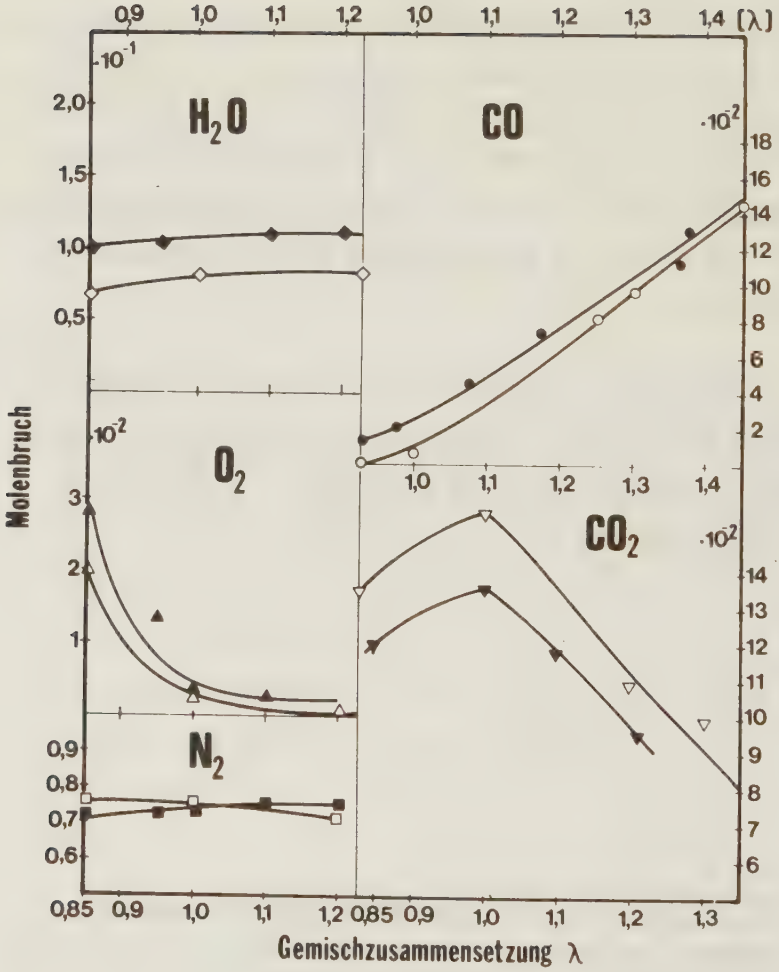

Abb. 19 Im Abgas gemessene stabile Produkte und berechnete Gleichgewichtswerte in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung λ für die Acetylen-Luft-Flamme.

◆ , ▲ , ■ , ● , ▼ = gemessene Konzentrationen

◇ , △ , □ , ○ , ▽ = berechnete Konzentrationen.

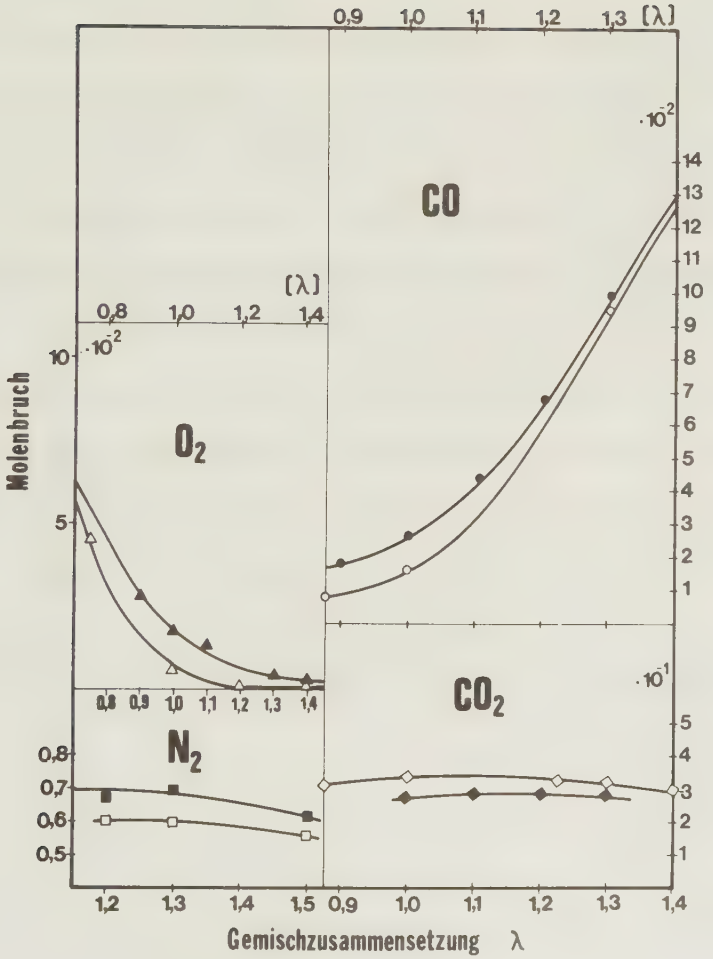

Abb. 20 Im Abgas gemessene stabile Produkte und berechnete Gleichgewichtswerte in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung λ für die Kohlenmonoxid-Luft-Flamme.
▲, ■, ●, ◆ = gemessene Konzentrationen
△, □, ○, ◇ = berechnete Konzentrationen.

In Abb. 19, 20 sind für die Kohlenmonoxid- und C_2H_2-Luft-Flamme die in der Nachreaktionszone gemessenen Produkte mit berechneten Gleichgewichtswerten in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung λ für T= 2050 K wiedergegeben. Aus den Abb. 19, 20 ist ersichtlich, daß für die berechneten und gemessenen Konzentrationen dieser Produkte dieselbe Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung gefunden wird. Die Meßergebnisse für die Wasserstoff- und Ätylen-Luftflamme ergeben durch Vergleich mit den entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen, daß sowohl für die Wasserstoff-Flamme als auch für die Ätylen-Flamme Übereinstimmung besteht. Daraus kann jedoch nicht geschlossen werden, daß das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt ist, sondern nur, daß die Konzentration der stabilen Produkte (CO_2, CO, H_2, H_2O) im Rahmen der Meßgenauigkeit durch das chemische Gleichgewicht beschrieben werden können. Radikale und Atome, die in absolut kleinen Konzentrationen, jedoch weit über dem chemischen Gleichgewicht vorliegen können, ändern dann die Konzentrationen der stabilen Endprodukte nur sehr wenig.

Daß die Bildung von NO nicht quantitativ durch das chemische Gleichgewicht bestimmt wird, ist aus der Abb. 21 zu entnehmen.

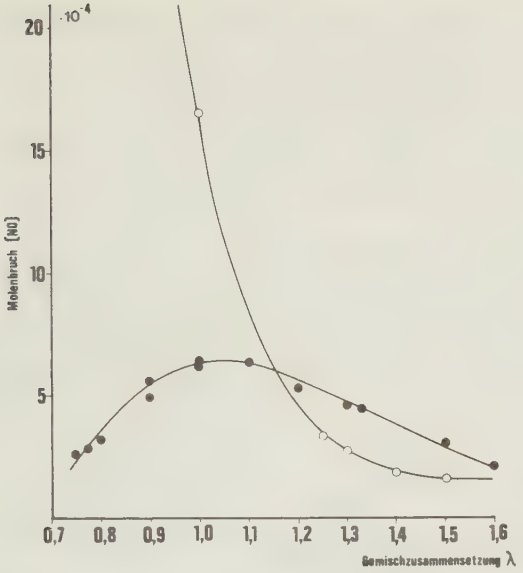

Abb. 21 Gemessene und berechnete Stickstoffoxidkonzentrationen in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung λ für die Kohlenmonoxid-Luft-Flamme.
● = gemessene Konzentrationen
○ = berechnete Konzentrationen.

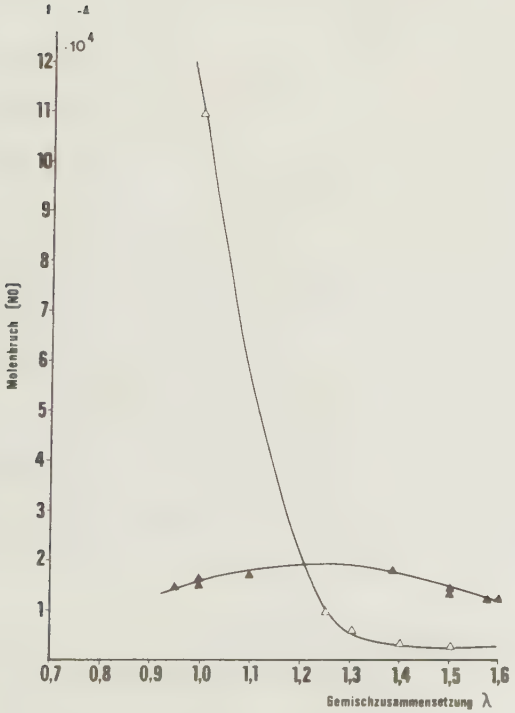

Abb. 21 Gemessene und berechnete Stickstoffoxidkonzentrationen in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung λ für die Acetylen-Luft-Flamme.
▲ = gemessene Konzentrationen
△ = berechnete Konzentrationen.

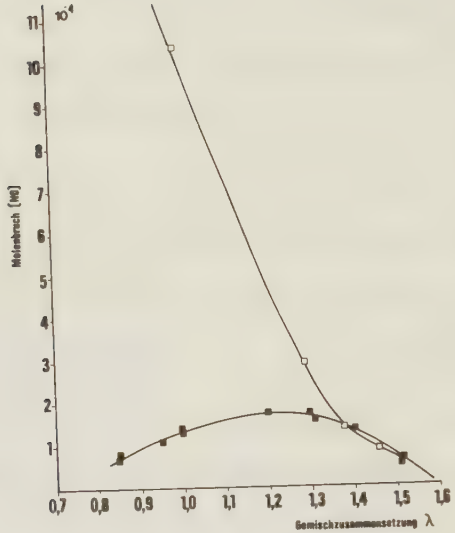

Abb. 21 Gemessene und berechnete Stickstoffoxidkonzentration in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung λ für die Ätylen-Luft-Flamme.

■ = gemessene Konzentrationen

□ = berechnete Konzentrationen.

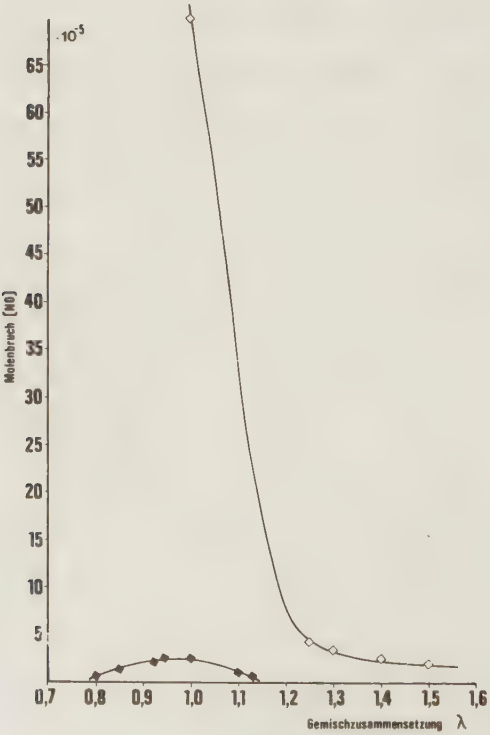

Abb. 21 Gemessene und berechnete Stickstoffoxidkonzentrationen in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung λ für die Wasserstoff-Luft-Flamme.

◆ = gemessene Konzentrationen

◇ = berechnete Konzentrationen.

Hier stimmen berechnete und gemessene Stickstoffoxidkonzentrationen für T = 2050 K bezüglich der Absolutkonzentrationen wie auch bezüglich der Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung λ nicht überein. Man erkennt, daß im mageren Bereich der Gemischzusammensetzung die berechnete Stickstoffoxidwerte sehr hoch sind, im Gegensatz zu den experimentell gefundenen. Die berechneten NO-Kurven fallen für magere Zusammensetzung sehr stark ab, die Kurven für die experimentellen Werte streben für $\lambda = 1$ ihrem Maximalwert zu, und sie fallen bei $\lambda = 1{,}3$ bzw. $\lambda = 1{,}4$ stärker ab. Beide Kurven - berechnete und gemessene - schneiden sich bei der Kohlenmonoxid-, der Acetylen- und auch noch bei der Ätylen-Flamme, wobei die berechnete NO-Konzentration unter die der experimentellen fällt. Nur in der Knallgasflamme liegen im ganzen λ - Bereich die experimentell gefundenen NO-Mengen unterhalb der berechneten. Das deutet darauf hin, daß für diese Flamme im gesamten λ- Bereich das Stickstoffoxid nicht über Gleichgewicht-Konzentration gebildet wird. Anders hingegen liegen die Verhältnisse in der Kohlenmonoxid-, Acetylen- und Ätylen-Flamme. In diesen Flammen bestimmt das $N_2/O_2/2NO$- Gleichgewicht die NO-Menge nur für die magere und stöchiometrische Gemischzusammensetzung nicht.
Auf die Nichteinstellung des chemischen Gleichgewichtes für das Stickstoffoxid in diesem Bereich der Gemischzusammensetzung weisen auch die Meßergebnisse der NO-Konzentration in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner für $\lambda = 1$ hin. Obwohl die Temperatur mit zunehmender Höhe über dem Brenner fällt, nimmt die NO-Konzentration jedoch ständig zu (s.Abb.17)

Für die Gemischzusammensetzung $1 \leq \lambda \leq 1{,}5$ der Kohlenwasserstoff-Flammen, für die die gemessenen NO Kurve oberhalb der Gleichgewichtskurve verläuft, läßt sich über die Einstellung des $N_2/O_2/2NO$-Gleichgewichts nichts mehr aussagen.

Die Frage nach der Einstellung eines Gleichgewichts ist immer eine Frage nach der Geschwindigkeit der Reaktion. Die Reaktion $O + N_2 \longrightarrow NO + N$ mit einer Aktivierungsenergie von 75 kcal/Mol (s. Kap. 4.5.4) ist eine langsame Reaktion, so daß auf Grund dieser Tatsache das Stickstoffoxid erst in der Nachreaktionszone entstehen kann, und daß damit der Gleichgewichtswert in der gemessenen Höhe über dem Brenner nicht erreicht zu sein braucht.

Berechnet man sich z.B. die maximale Stickstoffoxidmenge, die nur nach der obigen Reaktion bis 3 cm Höhe gebildet wird, wobei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für $T = 2000$ K $k = 6.10^5$ cm^3/Mol sec beträgt, und setzt man für die O-Atomkonzentration die Gleichgewichtskonzentration der Kohlenmonoxid-Flamme ein, so erhält man eine Konzentration von $X_{NO} = 7.10^{-8}$. Für diese Flamme wird jedoch eine um den Faktor 10^4 größere NO-Konzentration gemessen (s.Abb.11). Ob das $N_2/O_2/2NO$-Gleichgewicht für die fette Gemischzusammensetzung $1 \leq \lambda \leq 1{,}5$ der Kohlenwasserstoff-Flammen eingestellt ist oder nicht, kann nur beantwortet werden, wenn man den Bildungsmechanismus des Stickstoffoxides kennt. Nimmt man z.B. den oben erwähnten Zeldovich-Mechanismus für das Stickstoffoxid an, ist das chemische Gleichgewicht auch für

diesen Bereich der Gemischzusammensetzung nicht eingestellt. Das bedeutet aber Widerspruch zum Ergebnis, denn die gemessenen Kurven verlaufen oberhalb der Gleichgewichtskurven. Dieser Widerspruch kann nur dann behoben werden, wenn man annimmt, daß entweder eine O-Atomkonzentration vorhanden ist, die bedeutend über den Gleichgewichtskonzentrationen liegt, vor allem auch bei fetter Gemischzusammensetzung, oder aber, daß zu dem Zeldovich-Mechanismus ein anderer Mechanismus zusätzlich hinzukommt, bzw. daß ein Wechsel im Reaktionsmechanismus eintritt.

4.4. Bildung des Stickstoffoxides in der Nachreaktionszone

Bis vor wenigen Jahren galt für die Stickstoffoxid-Bildung der sog. ZELDOVICH-Mechanismus [6]. Danach wird das Stickstoffoxid über folgenden Kettenmechanismus gebildet:

$$O + N_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO + N \qquad (1)$$

$$N + O_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO + O \qquad (2)$$

mit $k_1 = 10^{14} \exp(-75\ 000/RT)\ cm^3/Mol\ sec$ und

$k_2 = 6{,}4.10^9 \exp(-6225/RT)\ cm^3/Mol\ sec$ [7].

Nach diesem Mechanismus sind für die Menge des Stickstoffoxides bei einer bestimmten Temperatur die vorhandenen O- bzw.N-Atome entscheidend.

Für die in der Nachreaktionszone gemessene NO-Konzentration läßt sich aus dem oben angeführten Reaktionsmechanismus die entsprechende O-Atomkonzentration berechnen und mit berechneten O-Atomgleichgewichtswerten vergleichen.

Diese Berechnung wurde für die Ätylen-Flamme für $\lambda = 1$ und $\lambda = 1{,}5$ und der Wasserstoff-Flamme für $\lambda = 1$ ausgeführt, wobei als gemessene NO-Konzentration die von 3 und 6 cm Höhe über dem Brenner für die Berechnung verwandt wurde (s. Abb.17). Das Ergebnis ist in Tabelle XI wiedergegeben.

Tabelle XI

Flamme	Gemischzusammensetzung λ	Berechnete O-Atomkonzentration nach dem Zeldovich-Mechanismus T = 2000 K Molenbruch	Berechnete O-Atom Gleichgewichtskonz.T = 2000 K Molenbruch
C_2H_4	1	$3{,}2.10^{-4}$	2.10^{-5}
	1,5	$1{,}03.10^{-4}$	4.10^{-7}
H_2	1	$2{,}7.10^{-4}$	$2{,}14.10^{-5}$

Aus der Tabelle XI kann man entnehmen, daß für beide Flammen bei stöchiometrischer Gemischzusammensetzung die O-Atomkonzentration, die über den Zeldovich-Mechanismus berechnet wurde, um den Faktor 10, für $\lambda = 1{,}5$ sogar um den Faktor 4.10^3 höher liegt als die O-Atomgleichgewichtskonzentrationen. Die Diskrepanz der beiden O-Atomkonzentrationen kann zweierlei Ursache haben. Einmal, daß für die NO-Bildung der Zeldovich-Mechanismus nicht gültig ist, oder nicht ausschließlich, oder aber, daß sich eine höhere NO- Konzentration auf Grund einer "Überkonzentration" an vorhandenen O-Atomen bilden konnte (Überkonzentration = Konzentration, die höher ist als nach dem Gleichgewicht zu erwarten wäre).

4.5. Die Bildung des Stickstoffoxides in der Hauptreaktionszone

4.5.1 Die Abhängigkeit der Stickstoffoxid-Konzentration vom C/H-Verhältnis für $\lambda = 1$

Nach den Meßergebnissen (s. Kap.3) ist die Stickstoffoxid-Konzentration eine Funktion von der Gemischzusammensetzung λ, von der Temperatur T und der Art des Brennstoffes.
Bei der Abhängigkeit von der chemischen Struktur des Brennstoffes konnte durch zwei verschiedene Experimente 1. NO=f (C/H) für Kohlenwasserstoffe, 2. NO=f(% CO bezogen auf H_2) gezeigt werden, daß diese Abhängigkeit auf das C/H-Verhältnis der Kohlenwasserstoffverbindung des Brennstoffes zurückzuführen ist. Es sollte deshalb möglich sein, die Ergebnisse aus beiden Experimenten miteinander zu verbinden. Um das zu erreichen, mußte die in Abb. 14 gewählte Abszissenauftragung: %-Gehalt an CO bezogen auf H_2 auf reines C/H-Verhältnis umgerechnet werden. In Abb. 22 wurden die Stickstoffoxidkonzentrationen, die in der Acetylen- und Ätylen-Flamme mit denen, die in der Wasserstoff-Flamme + % CO gemessen wurden, aufgetragen. Die Gemischzusammensetzung betrug $\lambda = 1$ und die Temperatur der drei Flammen lag bei etwa T = 1945 K. Auf der Abszisse wurde anstelle der linearen die logarithmische Auftragung gewählt, da mit ihr wie Abb. 22 zeigt,

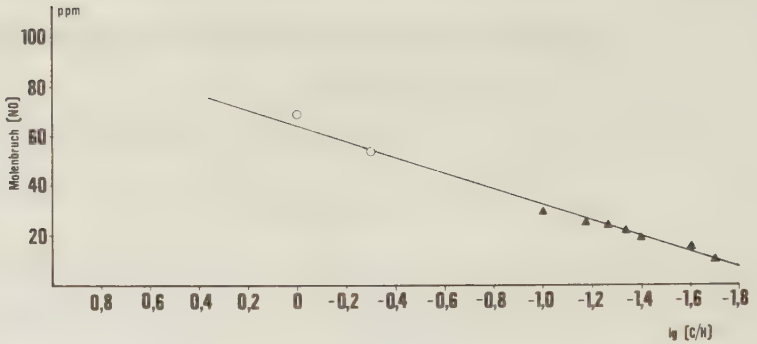

Abb. 22 NO-Konzentration in Abhängigkeit vom C/H-Verhältnis für λ = 1, T = 1945 K. Aufgetragen: Molenbruch NO gegen lg (C/H)

für den "Gesamt-C/H-Bereich" eine Gerade erhalten werden konnte. Die Ergebnisse aus den beiden verschiedenen Experimenten gehen zwar nicht linear ineinander über, das kann aber an der Meßungenauigkeit liegen. Abb. 22 zeigt, daß die gebildete Stickstoffoxidmenge in den Flammen sich systematisch ändert, und zwar findet man hohe NO-Werte für hohes C/H-Verhältnis, geringe NO-Konzentrationen für kleines C/H-Verhältnis. Die Flammen mit einem extremen C/H-Verhältnis sind die Kohlenmonoxid- und die Wasserstoff-Flamme; in beiden Flammen müßte man danach eine sehr hohe NO-Konzentration in der Kohlenmonoxid-Flamme, C/H = 12,5, und eine sehr geringe NO-Menge in der Wasserstoff-Flamme, C/H = 0, finden. Beides kann durch das Experiment bestätigt werden. In der Kohlenmonoxid-Flamme findet man eine um den Faktor 25 höhere

NO-Menge als in der Wasserstoff-Flamme. Die gebildete NO-Konzentration ist, wie aus der Abb. 22 ersichtlich, für $\lambda = 1$ proportional zum C/H-Verhältnis und unabhängig von der chemischen Struktur des Brennstoffes (C/H = 1: C_2H_2, C_6H_6) oder von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches (C/H = 0,5: $C_2H_2 + H_2$, C_2H_4). Diese Beobachtung legt den Schluß nahe, daß in allen Flammen der gleiche Mechanismus der NO-Bildung vorliegt.

Am Ende der Hauptreaktionszone ist der Abbau der Kohlenwasserstoffe und der Kohlenwasserstoff-Radikale zu den stabilen Produkten CO, CO_2, H_2, H_2O, O_2 und den Radikalen OH, H, O vollständig abgelaufen (s.Abb. 19, 20). Ihr Konzentrationsverhältnis wird dann weitgehend durch das partielle Gleichgewicht der folgenden Reaktionen bestimmt:

$$O_2 + H \rightleftharpoons OH + O \qquad (3)$$

$$H_2 + O \rightleftharpoons OH + H \qquad (4)$$

$$OH + H_2 \rightleftharpoons H_2O + H \qquad (5)$$

$$CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H \qquad (6)$$

Die Rekombinationsreaktionen wie

$$H + OH + M \rightleftharpoons H_2O + M$$

$$H + H + M \rightleftharpoons H_2 + M$$

$$CO + O + M \rightleftharpoons CO_2 + M$$

sind für die Energiebilanz der gesamten Flammen nicht zu vernachlässigen, bewirken am Ende der Hauptreaktionszone jedoch zum Teil nur eine Erniedrigung der Absolutkonzentrationen, die aber noch erheblich größer sind als die thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen.

Qualitativ ergibt der Mechanismus (3), (4), (5), (6) für die CO-Luft-Flamme mit Spuren von Wasserstoff, daß im wesentlichen Teilreaktionen (3), (4), (6) ablaufen, was zur Bildung von großen O-Atom-Überkonzentrationen führt. Zugabe von H_2, entweder durch die Wahl eines anderen Brennstoffes oder durch zusätzlichen molekularen Wasserstoff, bewirkt den Abbau von O-Atomen über die zusätzliche Reaktion (4), (5).

4.5.2. Die Sauerstoffatomkonzentration in atmosphärischen Flammen

Allgemein ist bekannt, daß in Flammen eine Radikalkonzentration vorliegt, die weitaus höher liegen kann als die berechnete Gleichgewichtskonzentration [21],[22]. Dies gilt vor allem bei niedrigeren Temperaturen T = 1400 - 1800 K. Bei höheren Temperaturen $T \geqslant 2000$ K nimmt die Überschußradikalkonzentration ab[23]. In früheren Arbeiten sind H, O und OH-Radikalkonzentrationen schon häufiger gemessen worden. Sie wurden aber vor allem in Unterdruckflammen bestimmt[21] [22]. In atmosphärischen Flammen gibt es hierüber nur Messungen an der Wasserstoff-Luftflamme. Die H-Atome wurden von SUGDEN u. Mitarb. [24] bestimmt, OH-Radikale, O- und H-Atome von KASKAN[25]. Er untersuchte die OH-Konzentration spektroskopisch, und zwar dicht über der Hauptreaktionszone bei 1,5 mm Höhe über dem Brenner. Aus der Annahme, daß OH- und O-Atome in der Flamme über die Reaktion:

$$2\ OH \rightleftharpoons H_2O + O$$

im Gleichgewicht stehen, berechnete er die O-Atomkonzentration.

$$O = \frac{K[OH]^2}{H_2O} \qquad K = \text{Gleichgewichtskonstante.}$$

Mit Hilfe seiner Ergebnisse kann einmal verglichen werden, wie hoch die Konzentration an O-Atomen gegenüber der Gleichgewichtskonzentration in einer Wasserstoff-Luftflamme für p = 1 atm und T = 1600 K ist, wobei die Gleichgewichtswerte dem eigenen Computerprogramm entnommen sind. Die Abb. 23 zeigt, daß die O-Atomkonzentration bei λ = 0,5 sprunghaft bis etwa λ = 0,8 in die Höhe geht, um dann aber auch wieder sehr stark zu fallen. Für $\lambda >$ 1 sinkt die O-Atomkonzentration wesentlich langsamer. Die gemessene O-Atomkonzentration liegt aber stets oberhalb der berechneten Gleichgewichtskonzentration.

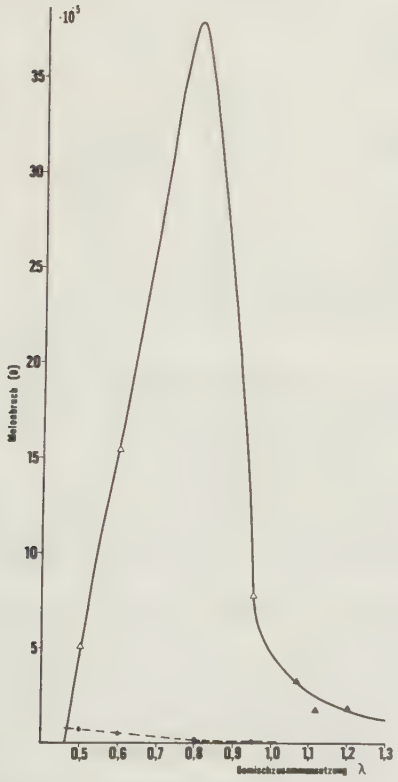

Abb. 23 Gemessene und berechnete O-Atomkonzentration in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung λ für die Wasserstoff-Flamme, T = 1600 K.
△ ▲ = Gemessene Werte von Kaskan
● = berechnete Gleichgewichtswerte.

Aus den Meßwerten von Kaskan geht eindeutig hervor, daß die O-Atomkonzentration dicht über der Hauptreaktionszone zum Teil wesentlich höher ist als die entsprechende Gleichgewichtskonzentration. Der Quotient $X[NO]_{gem.} / X[NO]_{ber.}$ ist in Abhängigkeit von λ in der Tabelle XII angegeben. Das Maximum der gemessenen O-Atomkonzentration liegt bei $\lambda = 0{,}8$. Hier ist die O-Atomkonzentration um den Faktor 270 höher als der Gleichgewichtswert.

Tabelle XII

Flamme	T [K]	p [atm]	λ	$\frac{X[O]_{gem.}}{X[O]_{ber.}}$
H_2-Luft	1530	1	0,5	7,1
	1640	1	0,6	31
	1600	1	0,8	270
	1660	1	0,95	250
	1550	1	1,06	443
	1615	1	1,12	347
	1500	1	1,2	3270

Aus einer Auftragung O-Atomkonzentration und NO-Konzentration in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung λ für konst. Temperatur sollte sich am besten erkennen lassen, ob die Überkonzentration der O-Atome für die Bildung der NO-Konzentration ausreicht. Da aber die Konzentration des Stickstoffoxides für T = 1600 K unterhalb der Nachweisgrenze für das

Massenspektrometer lag, können nur die gemessenen NO-Konzentrationen für T = 2020 K mit den Werten von Kaskan verglichen werden. Die Abb. 24

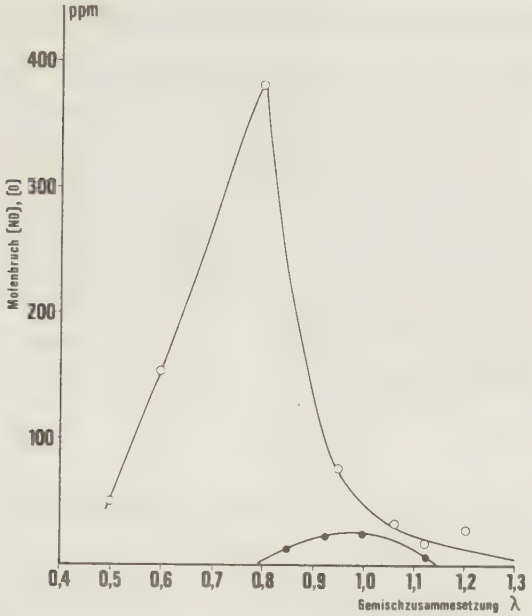

Abb. 24
Gemessene O-Atomkonzentration und gemessene NO-Konzentration in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung für die Wasserstoff-Flamme
o = O-Atomkonzentration (Kaskan)
● = NO-Konzentration

läßt erkennen, daß zwar die NO-Konzentrationen in den stark abfallenden Teil der O-Atomkonzentrationskurve liegen, daß sie aber in dem ganzen gemessenen Bereich der Gemischzusammensetzung stets unterhalb dieser Kurve liegen. das bedeutet, daß in der Wasserstoff-Luftflamme für die NO-Bildung eine genügend hohe O-Atomkonzentration zur Verfügung steht.

Sauerstoffatomkonzentrationen, die in verschiedenen Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxid-Luftflammen für p = 1 atm gemessen wurden, sind aus der Literatur nicht bekannt.

Die von Fenimore[26] vorgeschlagene Methode: durch Zumischen von N_2O zu den Flammengasen die O-Atomkonzentration zu bestimmen, konnte nicht übernommen werden.

Neben den Reaktionen des N_2O mit O-Atomen müssen die des N_2O mit H-Atomen und dem Kohlenmonoxid berücksichtigt werden:

$N_2O + O \longrightarrow 2\ NO \quad k_7 = 6{,}3.10^{14} \exp(-26700/RT)\ cm^3/Mol\ sec$ [26] (7)

$N_2O + H \longrightarrow OH + N_2 \quad k_8 = 7{,}2.10^{13} \exp(-11460/RT)\ cm^3/Mol\ sec$ [27] (8)

$N_2O + CO \longrightarrow CO_2 + N_2 \quad k_9 = 1{,}1.10^{11} \exp(-23000/RT)\ cm^3/Mol\ sec$ [28] (9)

Für T = 2000 K sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die obigen Reaktionen:

$$k_7 = 8{,}3.10^{11}\ cm^3/Mol\ sec$$
$$k_8 = 4\ .\ 10^{11}\ cm^3/Mol\ sec$$
$$k_9 = 3{,}3.10^{8}\ cm^3/Mol\ sec$$

Reaktion 7 ist etwa 2 mal so schnell wie Reaktion 8 und gegenüber Reaktion 9 um den Faktor 2.10^3. Bei einem Konzentrationsunterschied von H- zu O-Atomen um den Faktor 2, wie es z.B. in der mageren (λ= 0,75) Wasserstoff-Luftflamme der Fall ist (es wurden Gleichgewichtswerte verglichen), oder bei einemKonzentrationsunterschied des Kohlenmonoxids zu O-Atomen um 10^3, etwa in der stöchiometrischen Kohlenmonoxid-Flamme, ergibt sich für diese Methode,daß sie nur im ganz beschränkten Maße eingesetzt werden kann. Etwa in der mageren Acetylen-und Ätylen-Flamme. Durch experimentelle Untersuchungen auf diesem Gebiet konnte dieses bestätigt werden.

Eine weitere Möglichkeit, etwas über das Verhalten der O-Atome in verschiedenen Flammen zu erfahren, besteht darin, zu untersuchen, welche sauerstoffatomliefernden Reaktionen

und welche sauerstoffatomverbrauchenden Reaktionen es während des Verbrennungsprozesses gibt.
Die folgenden Ausführungen werden sich mit den einzelnen Oxidationsmechanismen beschäftigen, wobei vor allem untersucht werden soll, bei welchen Reaktionen O-Atome gebildet werden,und wo sie verbraucht werden.
Die Reaktionen, die sich in der Knallgasflamme abspielen, sind bis heute am besten bekannt. Der Oxidationsmechanismus für die Kohlenwasserstoffe wird bis heute noch nicht vollständig verstanden. So weit die einzelnen Mechanismen aber bekannt sind, sollen sie hier dargelegt und erläutert werden.

4.5.3 Die Oxidationsmechanismen in verschiedenen Flammen

In der Aufheizzone der Knallgasflamme spielen die beiden Reaktionen

$$H + O_2 + M \xrightarrow{+H} 2\ OH + H_2O \qquad M = H_2O$$
$$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$$

eine wesentliche Rolle. Ist die Temperatur genügend hoch, so verläuft die Knallgasreaktion nach dem Verzweigungsmechanismus:

$$H + O_2 \rightleftharpoons OH + O \qquad k_{10}=2{,}2.10^{14}\exp(-16800/RT)^{(29)} \quad \left(\frac{cm^3}{Mol\ sec}\right) \qquad (10)$$

$$O + H_2 \rightleftharpoons OH + H \qquad k_{11}=1{,}3.10^{13}\exp(-9400/RT)^{(15)} \quad \left(\frac{cm^3}{Mol\ sec}\right) \qquad (11)$$

$$OH + H_2 \rightleftharpoons H_2O + H \qquad k_{12}=1{,}0.10^{13}\exp(-4800/RT^{(15)} \quad \left(\frac{cm^3}{Mol\ sec}\right) \qquad (12)$$

$$OH + OH \rightleftharpoons H_2O + O \qquad k_{13}=7{,}6.10^{12}\exp(-1000/RT) \quad \left(\frac{cm^3}{RT\ sec}\right) \qquad (13)$$

Aktivierungsenergie: cal/Mol

und den relativ langsamen Radikalrekombinationsreaktionen, über die Gleichgewicht erreicht werden kann.

$$H + OH + M \longrightarrow H_2O + M$$

$$H + H + M \longrightarrow H_2 + M$$

$$O + O + M \longrightarrow O_2 + M$$

$$H + OH + H_2O \longrightarrow H_2O + H_2O$$

Die Sauerstoffatome werden über Reaktion 10 und 13 gebildet, verbraucht werden sie über Reaktion 11.
Reaktion 10 ist gegenüber der O- atomverbrauchenden Reaktion 11 z.B. für T= 2000 K um den Faktor 2,5 bei gleicher H_2-O_2-Konzentration schneller. Bei einem Mischungsverhältnis von H_2-O_2 = 2:1 entsprechend λ = 1 wären sie auf Grund des Konzentrationsunterschiedes nahezu gleichberechtigt. Alle gebildeten O-Atome würden sofort über Reaktion 11 verbraucht. Bei magerer Gemischzusammensetzung könnte deshalb ein O-Atom-Überschuß gebildet werden. Zusätzliche O-Atome werden über die schnelle Reaktion 13 gebildet. Berechnet man sich den Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{13} für T = 2000 K und die für k_{10}, k_{12}, k_{11}, so findet man, daß k_{13} gegenüber k_{10} und k_{12} um den Faktor 2 und gegenüber k_{11} um den Faktor 4 schneller ist. Über Reaktion 13 könnten also zusätzlich O-Atome gebildet werden, wobei diese Reaktion im fetten Bereich der Flammen eine Rolle spielt. Die einzelnen Oxidationsreaktionen bei Kohlenwasserstoff-Flammen sind, wie schon oben erwähnt wurde, noch nicht vollständig bekannt.

Von den einzelnen in der Literatur angegebenen Oxidationsmechanismen des Acetylens zum Kohlenmonoxid [22] [30] soll nur der von BROWNE u. Mitarb. [31] kurz dargelegt werden. Danach erfolgt in mageren Acetylen-Sauerstoff-Flammen der 1. Angriff des OH-Radikals bzw. des O-Atoms an das Acetylen.

$$C_2H_2 + OH \longrightarrow C_2H + H_2O \qquad k_{14}=6.10^{12}\exp(-7000/RT) \text{ cm}^3/\text{Mol sec} \quad (14)$$

$$C_2H_2 + O \longrightarrow CH_2 + CO \qquad k_{15}=5.10^{12}\exp(-2500/RT) \text{ cm}^3/\text{Mol sec} \quad (15)$$

Der vorhandene Sauerstoff wird dagegen nur über eine Reaktion mit H-Atomen verbraucht, nicht jedoch durch Reaktion mit dem Acetylen:

$$H + O_2 \longrightarrow OH + O \quad k_{16}=2.10^{14}\exp(-16700/RT) \text{ cm}^3/\text{Mol sec}, \quad (16)$$

und die Oxidation des Kohlenmonoxides zum Kohlendioxid erfolgt über das OH-Radikal:

$$CO + OH \longrightarrow CO_2 + H \quad k_{17}=5,6.10^{11}\exp(-1080/RT) \text{ cm}^3/\text{Mol sec}. \quad (17)$$

Betrachtet man nur die einleitenden Schritte im Oxidationsmechanismus des Acetylens, so gibt es in diesem System 2 O-atomverbrauchende Reaktionen, hingegen nur eine in der Knallgasflamme.

Die weiteren Abbaureaktionen des Acetylens sind nach Ansicht der Autoren einmal die beiden Reaktionen des C_2H mit O-Atomen bzw. mit O_2:

$$C_2H + O \longrightarrow CH + CO$$

$$C_2H + O_2 \longrightarrow HCO + CO \quad k_{18}= 10^{13}\exp(-7000/RT) \text{ cm}^3/\text{Mol sec}, \quad (18)$$

und zum anderen die Reaktion des CH_2

$$CH_2 + O \longrightarrow HCO + H$$

$$CH_2 + OH \longrightarrow HCO + H_2.$$

Das HCO, das als wichtigster Vorläufer des Kohlenmonoxides anzusehen ist, vermag sowohl mit O-Atomen und OH-Radikalen als auch mit H-Atomen zu reagieren.

Die Autoren konnten auf Grund ihrer Meßergebnisse feststellen, daß der Angriff des C_2H am O_2-Molekül nur mit 1/4 der Geschwindigkeit erfolgt wie der des H Angriffs am O_2-Molekül. Nach diesen Angaben scheint es so zu sein, daß die O-Atome hauptsächlich über die Knallgasreaktionen entstehen können. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man auch, wenn man die Oxidationsreaktionen des Ätylens prüft.

In der Kohlenmonoxid-Flamme müßten auf Grund der eigenen Untersuchungen über die NO-Bildung und unter Voraussetzung, daß der Zeldovich-Mechanismus gültig ist, besonders viele O-Atome vorhanden sein.

Eine Kohlenmonoxid-Flamme ist nur unter erschwerten Bedingungen mit trockenem Sauerstoff zum Zünden zu bringen. In Gegenwart jedoch von sehr geringen Mengen H-Radikalen läßt sich die Kohlenmonoxid-Luftflamme leicht stabilisieren.

Auf zweierlei Weise ist die Oxidation des Kohlenmonoxids zum Kohlendioxid deshalb denkbar. Einmal über eine direkte Reaktion mit O_2-Molekülen:

$$CO + O_2 \longrightarrow O + CO_2 \quad k_{19}=3{,}6.10^{12}\exp(-50000/RT)\ \frac{cm^3}{Mol\ sec}\ (32) \qquad (19)$$

bzw.

$$CO + O + M \longrightarrow CO_2 + M \quad k_{20}=1.10^{19}T^{-1,5}\exp(-5000/RT)\ \frac{cm^6}{Mol^2\ sec}\ (46) \qquad (20)$$

und zum anderen über die Reaktionen:

$$CO + OH \longrightarrow CO_2 + H \quad k_{21}=5{,}6.10^{11}\exp(-1080/RT) \text{ cm}^3/\text{Mol sec}, \quad (33) \quad (21)$$

wobei der einleitende Schritt für die 2. Oxidationsreaktion wieder die Reaktion

$$H + O_2 \longrightarrow OH + O \quad (29) \quad (22)$$

$$O + H_2 \longrightarrow OH + H \quad (23)$$

ist.

Der Vergleich der Reaktionen 19 und 21 zeigt, daß Reaktion 21 gegenüber Reaktion 19 bedeutend bevorzugt ist, da sie bei T=2000 K um 2.10^5 schneller ist. Auch der große Konzentrationsunterschied von etwa 5.10^3 O_2-Molekülen zu OH-Radikalen in einer stöchiometrischen CO-Luftflamme bewirkt keine Änderung von Reaktion 21 zu Gunsten Reaktion 19.

Auch Reaktion 20 ist mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k_{20}=5{,}2.10^8$ $\text{cm}^6/\text{Mol}^2\text{sec}$ für T= 2000 K zu langsam. Das bedeutet, daß die Oxidation des Kohlenmonoxid mit Spuren von H_2 vor allem über Reaktion 21 abläuft. Auch in dieser Flamme werden die O-Atome wie in der Wasserstoff-Flamme über die Reaktion 22:

$$O_2 + H \longrightarrow OH + O$$

gebildet, die um den Faktor 1,4 schneller ist als Reaktion 21, d.h. alle über Reaktion 21 entstandenen H-Atome reagieren sofort über Reaktion 22 weiter, wobei dann die O-Atome gebildet werden. Der Verbrauch der O-Atome erfolgt hingegen

nur über Reaktion 23. Die über Reaktion 22 gebildeten O-Atome werden erst dann sofort verbraucht, wenn die H_2-Konzentration gegenüber der O_2-Konzentration um den Faktor 2 größer wird. Bei einem H_2O-Gehalt von 0,4 %, bezogen auf den Kohlenmonoxid-Gehalt ist der H_2-Anteil in dieser Flamme so gering, daß die über Reaktion 22 entstandenen O-Atome über Reaktion 23 nicht verbraucht werden, so daß in dieser Flamme eine hohe O-Atom-überkonzentration entstehen kann, die auf Grund der reaktionskinetischen Abschätzungen auch weitaus höher sein müßte als die in der Wasserstoff-Flamme.

Die in der Kohlenmonoxid-Flamme gemessenen NO-Konzentrationen lagen im Verhältnis zu den anderen Kohlenwasserstoff-bzw. der Wasserstoff-Flamme beträchtlich höher. Die NO-Konzentrationen in der Kohlenmonoxid-Flamme waren um den Faktor 25 höher als in der Wasserstoff-Flamme.

4.5.4 Die Reaktionsmechanismen des Stickstoffoxides

In der von FENIMORE 1971 [7] veröffentlichten Arbeit wurde zum erstenmal ein zweiter möglicher Reaktionsweg des NO vorgeschlagen. Auf Grund seiner experimentellen Ergebnisse fand er, daß das NO bei Kohlenwasserstoff-Luftflammen nicht wie bislang angenommen, ausschließlich in der Nachreaktionszone erzeugt wird, sondern daß eine gewisse Menge in der ersten Reaktionszone gebildet werden müßte. Gemessen hatte er die NO-Konzentration in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t. Extrapolation seiner NO-Meßwerte für $t \rightarrow 0$ ergaben auf der Ordinate einen positiven Betrag. Dieser extrapolierte Wert

wurde von ihm als "promptes" NO bezeichnet. Er schlug folgenden denkbaren Reaktionsmechanismus für dieses prompte NO vor:

$CH + N_2 \longrightarrow HCN + N \qquad \Delta H^{o}_{298} = 2$ kcal/Mol

$C_2 + N_2 \longrightarrow 2CN \qquad \Delta H^{o}_{298} = 7$ kcal/Mol,

wobei die N-Atome eventuell mit OH-Radikalen zu NO reagieren könnten und das CN-Radikal ebenfalls Stickstoffoxid ergeben könnte. Den experimentellen Nachweis über die oben angegebenen Reaktionen konnte Fenimore nicht erbringen.

Wie in Kap.4.3 gezeigt wurde, muß auf Grund der experimentellen Ergebnisse für $\lambda > 1$ (s. Abb.21) die Möglichkeit eines 2. Reaktionsweges für das Stickstoffoxid in Betracht gezogen werden. Dieser eventuell vorhandene 2. Reaktionsweg für das Stickstoffoxid soll im folgenden behandelt werden. Dabei sollen zunächst alle in der Reaktionszone auftretenden Spezies aufgeführt werden und anschließend soll untersucht werden, welche Radikale auf Grund ihrer Energie in der Lage sind, die Bindung des Stickstoffs, dessen Bindungsenergie 225 kcal/Mol beträgt, zu öffnen.

In einer Kohlenwasserstoff-Luftflamme können folgende Radikale auftreten: H, O, OH, H_2, N , O_2, N_2, CO, CO_2, $(CH)_x$, x = 1,2,3, C_x, x = 1,2,3.

Läßt man die in den Flammen vorliegenden Radikale rein hypothetisch mit N_2 reagieren, so findet man, daß es für die Reaktionen mit N_2 3 Gruppen geben kann.

1.) Die Gruppe der O-Atome,

2.) das OH-Radikal und

3.) die $(CH)_x$ und C_x-Radikale.

4.5.4.1 Die Reaktion : $O + N_2$

Allgemein ist man der Ansicht, daß der einleitende Schritt zur Stickstoffoxid-Bildung über die O-Atome erfolgt. Dieser Reaktionsmechanismus ist bekannt, er soll aber der Vollständigkeit halber noch einmal behandelt werden.

Die Sauerstoffatome können in der Flamme einmal über Radikalreaktionen, wie im Kap. 4.5.3 gezeigt wurde, zum anderen durch Dissoziation entstehen:

$$O_2 + M \longrightarrow 2O + M. \quad M = \text{Stoßpartner} \qquad (24)$$

Diese O-Atome können nun mit vorhandenen Stickstoffmolekülen zu Stickstoffoxid reagieren:

$$O + N_2 \rightleftharpoons NO + N \qquad (25)$$

Die hohe Aktivierungsenergie dieser Reaktion von 75 kcal/Mol bedingt, daß das NO erst in der Nachreaktionszone entstehen kann.

Auf Grund der Rückreaktion -25, deren Aktivierungsenergie null ist, sollte man erwarten, daß der Zerfall des NO bei Abkühlung sofort einsetzt und daß bei Normaltemperatur die NO-Konzentration minimal ist. Nach dem $N_2/O_2/2NO$-Gleichgewicht liegt z.B. bei Zimmertemperatur ein Wert von $X\ [NO] = 10^{-9}$ vor.

Die N-Atome ihrerseits reagieren nun schnell mit vorhandenen Sauerstoffmolekülen zu NO :

$$N + O_2 \longrightarrow NO + O \qquad (26)$$

Mit den beiden Reaktionen 25 und 26 ist die Kette aufgebaut, wobei der reaktionsbestimmende Schritt die Reaktion 25 ist.

Man erhält dann folgendes Bildungsgesetz:

$$\frac{d\,[NO]}{dt} = k'\,[O][N_2]$$ k'= gemeinsame Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,

wonach die O-Atomkonzentration ausschlaggebend für die Menge an gebildetem NO ist.

Die ebenfalls denkbare Reaktion, nämlich der direkte Weg zu NO:

$$O_2 + N_2 \longrightarrow 2\ NO \qquad (27)$$

tritt nicht ein. Dies geht aus einer Arbeit von CAMAC und FEINBERG[34] hervor, die in einem Temperaturbereich $2000 \leq T \leq 6000$ K die NO-Bildung in Stoßwellen gemessen hatten. Die Autoren fanden, daß das NO im ganzen Temperaturbereich nur über die Reaktion

$$O + N_2 \longrightarrow NO + N$$

entsteht, nicht jedoch über Reaktion 27. Reaktion 25 ist nur möglich, wenn eine genügend hohe Energie vorhanden ist, um die N-N-Bindung zu lösen, d.h., daß sie im wesentlichen nur bei hohen Temperaturen T>1700 K abläuft. Bei niedrigeren Temperaturen T<1700 K kann aus diesem Grunde ein anderer Reaktionsweg für die NO-Bildung an Bedeutung gewinnen. Hier lagern sich die O-Atome an das N_2-Molekül und bilden zunächst N_2O:

$$O + N_2 + M \longrightarrow N_2O + M, \qquad (28)$$

wobei das N_2O dann mit weiteren O-Atomen zu NO reagieren kann:

$$O + N_2O \longrightarrow 2\ NO \qquad (29)$$

Für Reaktion 28 wird nur eine Aktivierungsenergie von 18 kcal/Mol benötigt, im Gegensatz zu Reaktion 25 mit 75 kcal/Mol Aktivierungsenergie. Reaktionsbestimmender Schritt in diesem Anlagerungsmechanismus ist Reaktion 29, und die Menge an NO ergibt sich

hier wiederum aus der O-Atomkonzentration und aus der stationären N_2O-Konzentration. Da Bildung und Zerfall des N_2O schneller erfolgen als der Verbrauch nach Reaktion 29, kann man die N_2O-Konzentration aus der Gleichgewichtskonstanten K_{28} berechnen. Damit erhält man für den Anlagerungsmechanismus das Bildungsgesetz:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2\, k_{29} K_{28} [O]^2 [N_2] \quad .$$

Während im Reaktionsweg über die Abstraktionsreaktion die Menge an NO den O-Atomen direkt proportional ist, ist sie für den Anlagerungsmechanismus dem Quadrat der O-Atome proportional.

4.5.4.2 Die Reaktion: $OH + N_2$

Vergleicht man berechnete OH-Gleichgewichtskonzentrationen mit O-Atomgleichgewichtswerten von verschiedenen Flammen, kann man feststellen, daß für konst. Temperatur und konst. Gemischzusammensetzung die OH-Gleichgewichtskonzentration stets höher liegt als die O-Atomkonzentration. Der Konzentrationsunterschied wird für fette Gemische sogar erheblich größer. So ist der Unterschied in der Konzentration z.B. für eine Wasserstoff-Flamme für λ = 1,3 T = 2000 K von OH-Radikal und O-Atomen um den Faktor 3.10^2 im Gegensatz zu einer mageren Wasserstoff-Flamme λ = 0,75, deren Konzentrationsunterschied um den Faktor 17 differiert.

Tabelle XIII

Reaktion: $O + N_2$

Nr.	Reaktion	Vorfaktor $cm^3/Mol\ sec$	Aktivierungsenergie kcal/Mol	Reaktionsenthalpie ΔH^o_{298} kcal/Mol	Lit.
24	$O_2+M \rightleftharpoons 2\ O+M$	$5.10^{11} T^{1/2}. (D/RT)^{3/2}$	D = 118 (D=Dissoziations-energie)	118	34
25	$O+N_2 \longrightarrow NO+N$	7.10^{13}	75	75	7
-25	$NO+N \longrightarrow O+N_2$	$1,3.10^{13}$			
26	$N+O_2 \longrightarrow NO+O$	$10^{13,5}$	7,5	127	35
27	$N_2+O_2 \longrightarrow 2\ NO$	$9,1.10^{24} T^{-5/2}$	128	43,2	34
28	$O+N_2+M \longrightarrow N_2O+M$	10^{14}	18	-60,5	36
-28	$N_2O+M \longrightarrow O+N_2+M$	$10^{14,8}$	59		36
29	$O+N_2O \longrightarrow 2NO$	10^{14}	28	-35,5	36
-29	$2NO \longrightarrow O+N_2O$		64		36

Die OH-Konzentration dicht über der Reaktionszone bei 1,5 mm im mageren Bereich liegt ebenfalls, wie bei den O-Atomen, wesentlich höher. Siehe dazu Abb. 25

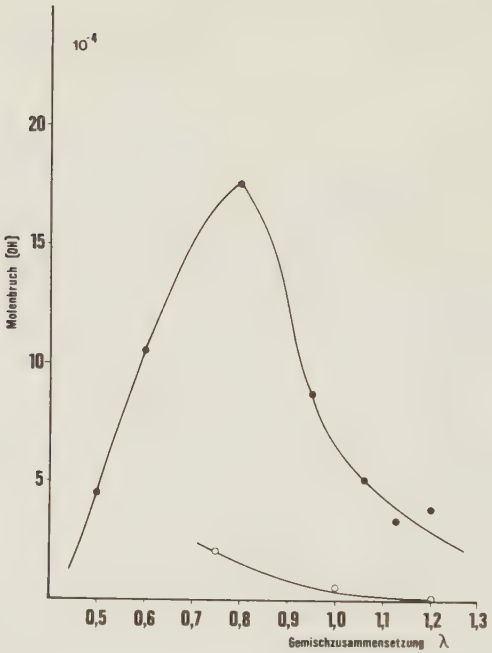

Abb. 25 Gemessene und berechnete OH-Radiakalkonzentration in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung λ für die Wasserstoff-Luft-Flamme, T = 1600 K.
● = Gemessene Werte von Kaskan
o = berechnete Gleichgewichtswerte.

Hier wurden wiederum die Werte von KASKAN [25] umgerechnet und mit den eigenen berechneten Gleichgewichtswerten für T = 1600 K verglichen.

Auf Grund der höheren Konzentration müßten die Reaktionen des OH-Radikals mit N_2 mehr begünstigt sein als diejenigen mit den O-Atomen. Dies wäre aber nur dann der Fall, wenn OH- und O-Atome in ihrer Reaktivität gleich wären. Die Parallelreaktion zu Reaktion 25 :

$$OH + N_2 \longrightarrow NO + NH \qquad (30)$$

muß aus energetischen Gründen ausgeschlossen werden. Die Reaktionsenthalpie für Reaktion 30 beträgt 91,5 kcal/Mol. Ähnlich ist es bei der Anlagerungsreaktion

$$OH + N_2 \longrightarrow N_2O + H \qquad (31)$$

Auch sie kann auf Grund ihrer hohen Aktivierungsenergie von 80,9 kcal/Mol nicht ablaufen. So beträgt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für T = 2000 K nur $k_{31} = 4.10^3 cm^3/Mol\ sec$. Anders liegen die Verhältnisse bei der Reaktion 32:

$$OH + N \longrightarrow NO + H \qquad (32)$$

Mit $k_{32} = 4.10^{13} cm^3/Mol\ sec$ ist die Reaktion 32 eine schnelle Reaktion. Sie ist z.B. schneller als Reaktion 25: $O + N_2$ und Reaktion 26 $N + O_2$ und kann auf Grund dessen bei der NO-Bildung mitbeteiligt sein. Reaktion 32 kann aber nur ablaufen, wenn N-Atome vorhanden sind. Diese müßten, da die N-Atomkonzentration in den Flammen sehr gering ist, sie beträgt etwa im Molenbruch 7.10^{-10}, in einer vorausgehenden Reaktion erst

gebildet werden. Dies kann z.B. die bekannte Reaktion 25 sein. In diesem Fall könnte der Verbrauch der N-Atome über Reaktion 32 erfolgen, neben der gleichfalls ablaufenden Reaktion 26: $N + O_2 \longrightarrow NO + O$. Bezieht man Reaktion 32 mit in den Zeldovich-Mechanismus ein, so tritt keine Änderung in der NO-Konzentration ein, da auch für den erweiterten Zeldovich-Mechanismus Reaktion 25 geschwindigkeitsbestimmend bleibt, d.h. die NO-Menge ist direkt der O-Atomkonzentration proportional.

Im Widerspruch zu der oben angeführten Reaktion 32 stehen die experimentellen Ergebnisse, bei denen die höchsten NO-Werte in einer Flamme mit der geringsten OH-Konzentration gemessen werden. Man findet z.B. in der Kohlenmonoxid-Flamme für $\lambda = 1$, $T = 2000$ K eine 25fach höhere NO-Konzentration als in der Knallgasflamme.

Tabelle XIV

Reaktion: $OH + N_2$

Nr.	Reaktion	Vorfaktor cm^3/Mol sec	Aktivierungsenergie kcal/Mol	Reaktionsenthalpie ΔH^o_{298} kcal/Mol	Lit.
30	$OH+N_2 \longrightarrow NO+NH$			91,5	
31	$OH+N_2 \longrightarrow N_2O+H$	$10^{12,5}$	80,9	61,98	27
-31	$N_2O+H \longrightarrow OH+N_2$	10^{14}	16		27
32	$N+OH \longrightarrow NO+H$	4.10^{13} +)		-48,52	37

+) Raumtemperatur.

4.5.4.3 Die Reaktion: $(CH)_x + N_2$

Kinetische Informationen für diese Gruppe gibt es so gut wie gar keine. Die Berechnung der Reaktionsenthalpien zeigt, daß sie nur schwach endotherm sind. Man weiß auch, daß sie sehr reaktiv sind.

Einen Hinweis für einen 2. Bildungsweg des Stickstoffoxides ist die Tatsache, daß bei den experimentellen Untersuchungen auf stabile Zwischenprodukte in sehr fetten Kohlenwasserstoff-Flammen HCN gefunden wurde. Bei den eigenen experimentellen Untersuchungen wurde HCN in der fetten Acetylen- (λ =1,7) und Ätylen-Flamme (λ =1,5) (s. Abb. 12 Kap.3.2.2) nachgewiesen. EBERIUS u. BACHMAIER [12] [38] wiesen das HCN in fetten Propan-Flammen nach. Die Bildung des HCN ist über folgende Raktion denkbar:

$$CH + N_2 \longrightarrow HCN + N. \qquad (32')$$

Der Ablauf dieser Reaktion erfordert nur eine Aktivierungsenergie von etwa 20 kcal/Mol [39], und sie ist mit einer Reaktionsenthalpie von ΔH°_{298} = 1,7 kcal/Mol nur schwach endotherm.

Weitere mögliche Reaktionen mit C_x-Radikalen könnten auch die Reaktionen:

$$\begin{aligned} C + N_2 &\longrightarrow CN + N \\ C_2 + N_2 &\longrightarrow C_2N_2 \end{aligned} \qquad (33)$$

sein.

Einige Informationen über die Größe der $(CH)_x$- bzw. C_x-Radikalkonzentration konnten aus der Arbeit von JESSEN und GAYDON[40] erhalten werden. Die Autoren bestimmten die C_x-

Radikalkonzentration in sehr fetten Acetylen-Sauerstoff-Flammen durch Absorptionsspektroskopie bei 1 atm. Nach ihren Ergebnissen ist die C_2-Konzentration in der Reaktionszone für λ=2,5 etwa um 5.10^2 höher als in der Nachreaktionszone. Für die CH-Radikale geben die Autoren eine 50 - 100fache Überschußkonzentration an. Die Konzentration der CH-Radikale in der Nachreaktionszone wird von ihnen für diese Flamme mit etwa 10^{-8} Mol/cm^3 angegeben. SCHACKE, SCHMATJKO und WOLFRUM[41] untersuchten mit der Methode der Blitzlichtphotolyse die Reaktion:

$$CN + O_2 \longrightarrow \text{Produkte}, \qquad (35)$$

wobei sie für die Reaktion 35 eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k_{35}=6.10^{12}cm^3$/Mol sec erhielten. Nach ihren Angaben wären als Produkte NO und atomarer Kohlenstoff energetisch erreichbar.

Diese Reaktion erscheint insofern interessant zu sein, als das CN-Radikal mit molekularem Sauerstoff zu reagieren vermag. Eine solche Reaktion würde auch die hohen NO-Konzentrationen in sehr fetten Kohlenwasserstoff-Flammen, vor allem in der fetten Acetylen-Flamme besser erklären.

Der 2. Reaktionsweg des Stickstoffoxids über $(CH)_x$- bzw. C_x-Radikale muß für fette Flammen in Betracht gezogen werden, wie der Nachweis von HCN zeigt. Quantitative Aussagen sind jedoch nicht möglich, da kinetische Daten über die einzelnen Elementarreaktionen dieser $(CH)_x$-Radikale nicht vorliegen.

Tabelle 21

[illegible]

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
32	[illegible]		20	1,7	
	[illegible]		40	0,6	
	[illegible]			-0,1	
	[illegible]	[illegible]			
	[illegible]				
35	[illegible]	[illegible]		0	

+) Raumtemperatur

4.6. Die Bildung des Stickstoffoxides in der Vorreaktionszone (promptes NO)

Die experimentellen Untersuchungsergebnisse der Abhängigkeit der Stickstoffoxidkonzentration von der Höhe über dem Brenner (s. Abb. 17,18) hatten für alle Flammen ergeben, daß die NO-Werte für $h < 1$ cm nicht mehr linear, sondern beträchtlich stärker fallen. Die NO-Gerade biegt für $h \sim 1$ cm zwar ab, die NO-Konzentration wird jedoch für $h = 0$ nicht null. In allen Flammen war dicht über der Brennerplatte noch Stickstoffoxid nachzuweisen (s. Abb. 26).

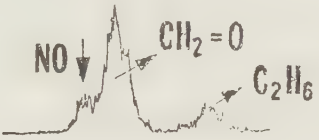

Abb. 26 Spektrum der hochaufgelösten Masse 30 einer mageren Ätylen-Luftflamme. Sonden-Brennerabstand: h = 0 cm.

Es ist naheliegend, anzunehmen, daß für $h = 0$ dieses gemessene Stickstoffoxid = promptes NO eventuell über eine schnellere Reaktion als die Reaktion: $O + N_2 \longrightarrow NO + O$ gebildet wird, da diese bekanntlich sehr langsam ist.
Auf der anderen Seite muß man bedenken, daß die Konzentrationsmessungen für $h < 0{,}5$ cm mit großen Fehlern behaftet sind.
Ein Fehler, der sich bei diesen Sonden-Brennerabstand deutlich bemerkbar macht, ist die Störung durch Einführen der Sonde in die Flamme. So bewirkt die Sonde vor allem thermische, aber

auch katalytische Effekte. Über die Größe der katalytischen Effekte lassen sich nur schwer Aussagen und Abschätzungen machen. Über die thermische Störung der Sonde sind dagegen Messungen von EBERIUS [43] und HOMANN [19] an Unterdruckflammen gemacht worden. Danach entsteht eine Temperaturerniedrigung vor der Sondenspitze. Sie beträgt etwa 50° bei einer Flammentemperatur von 1200 K. Bei einer Flammentemperatur von 2000 K, wie es in der vorliegenden Arbeit der Fall war, dürfte die Temperaturerniedrigung bedeutend höher sein. Im Abstand von 3 cm konnte Homann noch eine Temperaturabnahme von 15° feststellen.

Ein weiterer Fehler, der eine Messung für $h < 0{,}5\text{-}0{,}3$ cm nicht mehr zuläßt, ist der, daß die Teilchen in Gegenrichtung zur eigentlichen Gasströmung diffundieren.

FLOßDORF[44] berechnete in seiner Arbeit über gestörte Bunsenbrennerflammen, inwieweit aktive Teilchen, aber auch stabile Produkte wie CO_2 und CO, ins Frischgas hineinzudiffundieren vermögen. Nach seinen Angaben läßt sich die Strecke $\int$ berechnen, das ist die Strecke, die die Teilchen von einem bestimmten Punkt x aus in Gegenrichtung diffundieren, und nach der man noch 1 % der ursprünglich vorhandenen Teilchenzahl pro Volumen antrifft:

$$\int = \frac{4{,}6\ D}{\Lambda}$$

D = Difussionskoeffizient

Λ = Flammengeschwindigkeit (cm/sec)

Bei einer Flammengeschwindigkeit von 135 cm/sec für die Kohlenmonoxid-Flamme und einen Diffusionskoeffizienten für $D_{NO-N_2} = 3{,}26\ cm^2/sec$ für $T = 2000\ K$ [45] erhält man für das NO eine Diffusionsstrecke von $\delta = 1{,}1$ mm.

Da die Höhe der Reaktionszone in der atmosphärischen Flamme nur 1 bis maximal 1,5 mm beträgt, ist es verständlich, daß man NO dicht über der Brennerplatte findet.

Mit diesen Ausführungen soll aber die Möglichkeit eines 2. Reaktionsweges für das Stickstoffoxid nicht ausgeschlossen werden. Die angewandte Meßmethodik läßt Aussagen für diesen Brenner-Sondenabstand nicht zu.

5. Zusammenfassung

Die Bildung von Stickstoffoxiden bei der Oxidation von Brennstoffen mit Luft wurde in Flammen ($1600 \leq T \leq 2000$ K) bei Atmosphärendruck untersucht.

Die Methan-, Acetylen-, Ätylen-, Äthan-, Benzol-, Kohlenmonoxid-, Wasserstoff-Luft-Flammen wurden je nach Flammengeschwindigkeit auf verschiedenen Brennern als laminare, ebene Flammen stabilisiert, so daß sich eine eindeutige Zuordnung von der Höhe über dem Brenner mit der Reaktionszeit ergab. Die Analyse der stabilen Zwischen- und Endprodukte erfolgte nach Probenahme mit dem Massenspektrometer hoher Auflösung. Die Temperatur wurde nach der Methode der Linienumkehr bestimmt.

Untersucht wurde die Abhängigkeit der NO-Konzentration von der Temperatur der Flamme, von der Höhe über dem Brenner, vom Brennstoff-Luft-Verhältnis und vom C/H-Verhältnis. Das C/H-Verhältnis wurde einerseits durch die Auswahl der Kohlenwasserstoffe zwischen 0,25 (CH_4) und 1 (C_2H_2, C_6H_6), und andererseits durch Zumischen der stöchiometrischen Menge Wasserstoff zu einem vorgegebenen Brennstoff (H_2, $C_2H_2+H_2$, $CO+H_2$) zwischen 0 und 12,5 variiert.

Es wurde gefunden, daß die gebildete NO-Menge proportional zur Endtemperatur ist und daß für alle Flammen qualitativ die gleiche Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung mit einem Maximum bei stöchiometrischen Verhältnis vorlag. Dieses Verhalten konnte für magere bis stöchiometrische Zusammensetzungen durch den Zeldovich-Mechanismus:

$$O + N_2 \longrightarrow NO + N$$

$$N + O_2 \longrightarrow NO + O$$

und die vorliegende Überkonzentration der Radikale - insbesondere der Sauerstoffatome - erklärt werden. Für brennstoffreiche Flammen war zusätzlich ein zweiter Bildungsweg über Reaktionen der Kohlenwasserstoff-Radikale zu betrachten. Die Messungen der NO-Konzentrationen in Abhängigkeit vom C/H-Verhältnis zwischen 0 und 12,5 bei konstanter Temperatur (T = 1830, 1945 K) und stöchiometrischer Zusammensetzung ergaben, daß die Bildung der Hauptmenge des gesamten Stickstoffoxides durch den Zeldovich-Mechanismus und die Überkonzentration der Sauerstoffatome aus den Teilgleichgewichten der bimolekularen Reaktionen:

$$H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$$
$$O + H_2 \rightleftharpoons OH + H$$
$$OH + H_2 \rightleftharpoons H_2O + H$$
$$CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H$$

am Ende der Hauptreaktionszone bestimmt wird, unabhängig von der Art des Ausgangsbrennstoffs.

In der Nachreaktionszone werden zusätzliche geringe NO-Mengen gebildet, während das in der Vorreaktionszone vorhandene NO ("promptes NO") zum Teil durch Rückdiffusion - von in der Hauptreaktionszone gebildetem Stickstoffoxid - erklärt wird.

6. Literaturverzeichnis

1. Hardison, L.C.: J. Air Poll.Control.Ass. 20 377 (1970)
2. Heicklen, J. and Cohen, N.; Advances in Photochem.Vol 5(1968)
3. Guillory, W.A. and Johnston, H.S.; J. Chem.Phys. 42, 2457, (1965)
4. Haber, F. und Coates, J.E.; Z.Phys.Chem.69,(1909), 337
5. Bone, W.A.; Newitt, Townend, D.T.; Proc.Roy.Soc.139,(1933),57
6. Zeldovich, J; Acta physichochimica U.R.S.S. Vol XXI Nr. 4 (1946)
7. Fenimore, C.P.; 13thSymp. 1971 S. 373
8. Homer, J.B. and Sutton, M.M.; Comb.Flame 20, (1973), 71
9. Bowman, Craig;14 thSymp. 1973 S. 729
10. Iverach, D.; Basden, K.S. and Kirov, N.Q.; 14thSymp.(1973) S. 767
11. Sarofim, A.F. and Pohl, J.H.; 14 th Symp.1973, S. 739
12. Bachmaier, F.; Eberius, K.H., Just Th.; " The Formation of Nitric Oxide and the Detection od HCN in Premixed Hydrocarbon Air Flames at 1 Atmoshpere"
13. Floßdorf, J.; Diplomarbeit, Göttingen 1965
14. Kurlbaum, F.; Phys. Z. 3, 332, 187 (1902)
15. Eberius, K.H.; Dissertation, Göttingen 1968
16. Fenimore, C.P.; "Gas Kinetics" Vol 5, S. 8
17. Gaydon, A.G., Wolfhard H.G.; " Flames, Their Structure Radiation and Temperature". S. 242
18. Fristrom, R.M., Prescott, R. and Grunfelder G.,-Comb. and Flam 1, (1957) 102
19. Homann, K.H.; Diplomarbeit, Göttingen 1961
20. Weinberg, F.J.; Proc.Roy.Soc. 241, 132 (1947)

21. Fenimore, C. P.; Jones, G.W.; Phys.Chem. 62, (1958), 178
22. Fristrom, R.M., Westenberg, A.A.; 10th Symp. 473, (1965)
23. Fenimore, C.P.; "Chemistry in Premixed Flames", Pergamon Press 1964, S. 18
24. Bulewicz, E.M.; James, C.G., Sugden,T.M.; Proc.Roy.Soc. A 235, 89, (1956)
25. Kaskan, W.E.; Combust.Flame 2, 229, 286 (1958)
26. Fenimore, C.P., and Jones, G.W.; J. Phys.Chem. 63, 1834(1959)
27. Albers, E.A.; Dissertation, Göttingen, 1969
28. Bauer, S.H.; 13th Symp. 1971 S.417
29. Hoyermann, K.H.; Dissertation, Göttingen, 1968
30. Fenimore, C.P. and Jones, G.W.; J. Chem.Phys. 39, 1514
31. Browne, W.G. Porter, R.P. Verlin, J.P.; and Clark, J.H., 12 th Symp. 1969, S. 1035
32. Dean, A.M. and Kistiakowsky, B. M.; to appear in J.Chem.Phys.
33. Drysdale, D.D. Lloyd, A.C.; "Gas Phase Reaction", S. 198
34. Camac, M., Feinberg, R.M.; 11th Symp., 137 (1967)
35. Wolfrum, J.; Chem. Ing. Tech. 44 (1972) S. 656
36. Troe, J.; Dissertation, Göttingen 1965
37. Campbell, J.M. and Thrush, B.A.; Trans.Farad.Soc. 64, (1968), 1265
38. Eberius, K.H. and Just, Th.; 41 st. Meeting of the Agard Propulsion and Energetics Panel, London 1973
39. Priv. Mitteilung, Wolfrum, J.
40. Jessen, P.F.; Gaydon, A.G.; 12th Symp. 1969, S. 481
41. Schacke, H. Schmatjko, Wolfrum, J.; Ber. Bunsengesell. 77, 248 (1973)
42. Boden, J.C. and Thrush, B.A.; Proc. Roy. Soc. A 305, 107(1968)

43. Eberius, H.; Diplomarbeit, Göttingen 1961

44. Floßdorf, J.; Dissertation, Göttingen 1968

45. Fristrom, R.M.; Flame Structure

46. Wagner, H.Gg., Zabel, F., im Druck

47. Cornu, A., Massot, R., "Compilation of Mass Spectral Data Published by Heyden & Son Linited 1966.

Lebenslauf

Am 5.5.1935 wurde ich als Tochter des Hochschullehrers Prof. Dr. Wilhelm Jander und seiner Ehefrau Charlotte geb. Müller in Frankfurt/Main geboren.
Von Ostern 1941 bis Ostern 1945 besuchte ich die Volksschulen in Frankfurt/Main und Rinteln/Weser, anschließend die Mädchen-Oberschule in Rinteln, wo ich 1952 das Zeugnis der mittleren Reife erwarb.
Da mein Vater 1942 und meine Mutter 1955 starb, ergriff ich einen praktischen Beruf.
Nach 2 jährigem Besuch der Wirtschaftsoberschule in Rinteln, begann ich eine Ausbildung als Chemotechnikerin an der Chemiefachschule Dr. W. Poulsen-Nautrup in Hannover, wo ich nach 2 Jahren im März 1956 mein Examen als Chemotechnikerin ablegte.
Im Anschluß daran erhielt ich eine Stelle am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen.
Durch das "Begabtenabitur" im November 1966 erreichte ich die "Zulassung zum Hochschulstudium ohne Reifezeugnis".
Danach begann ich im Wintersemester 1966/67 das Studium der Chemie an der Universität Göttingen und legte im Februar 1969 das Diplomvorexamen in Chemie ab.
Anschließend begann ich meine Diplomarbeit über "Entwicklung einer einfachen Apparatur zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten am Beispiel der Stickstoffrekombination gezeigt" unter der Anleitung der Herren Professoren Dr. Dres. h. c. W. Jost und Dr. H. Gg. Wagner im Institut für Physikalische Chemie der Universität

Göttingen. Im April 1970 schloß ich diese Arbeit mit der Diplomprüfung für Chemie ab.

Nach meinem Examen war ich zunächst damit beschäftigt, für das CH5-Massenspektrometer der Firma Varian Bremen ein kontinuierlich arbeitendes Molekularstrahl-Probenentnahmesystem aufzubauen. Danach untersuchte ich stabile Produkte in den Abgasen verschiedener Brennstoff-Luftflammen bei Normaldruck. Aus diesen Untersuchungen erwuchs die vorliegende Dissertation.